MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF
L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXVII, DRITTES HEFT
MIT 33 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 11. AUGUST 1939)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1939

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4

bezw. aus Großbritannien und den Dominien an

Frau Dr. J. W. Matthews, "Ester", Fetcham/Leatherhead, England;

aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag von Julius Springer in Wien I

XXVII. Band — Inhaltsverzeichnis — 3. Heft

Seite

Manly, R. S. A List of Micromethods for the Determination of Calcium and Phosphate 145

Dunn, Rayburn, Inouye Kaoru and **Paul L. Kirk.** The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. IV. Picrolonates 154

Yanowski, L. K. and **W. A. Hynes.** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. VIII. 1,2-Chloroaquotetramminocobaltic Chloride 161

Kroupa, Edith. Geologische Zeitmessung durch Monazitanalyse. I. Bestimmung von Blei und Thorium 165

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Department of Biochemistry and Pharmacology, School of Medicine and Dentistry, University of Rochester, Rochester, New York.

A List of Micromethods for the Determination of Calcium and Phosphate

By

R. S. Manly

(Received January 20, 1939)

The development of methods requiring less than a milligram of the constituent determined has been so rapid for the biologically important elements, calcium and phosphorus [(2), (13), (18), (30), (60), (63), (71)], that it is extremely difficult to know which of the many are applicable to any particular task. There exists no concise information for comparison of their various characteristics.

Tables I and II present data obtained from the original sources. The weight of the constituent determined, special reagents and apparatus, principles, use, accuracy and precision, are given for certain calcium and phosphate methods. Most of the methods reported within the last decade have been included, as well as earlier basic or widely used procedures with sufficient proof of accuracy. The procedures omitted consist of the following types: those without proof of accuracy, without essential innovations or wide usage, and those requiring more than 1 mg. of the element or designed only for certain special fractions of calcium and phosphate, such as diffusible calcium or phospholipid.

The purpose of this compilation is to provide a ready reference list for workers planning to initiate routine analyses of substances for which standard methods have not been developed. The methods have not been experimentally compared with each other, although such a comparative study by a single laboratory is urgently needed. The tables are not an evaluation of the analytical procedures but a compilation intended to assist in the discovery of methods which fulfill particular needs in regard to sample requirement, precision, and simplicity.

For handy employment of the table the procedures have been grouped in order of decreasing quantity of determined constituent required. For

a particular sample size, the majority of procedures may by eliminated because of insufficient or unnecessarily great sensitivity. The methods are further classified on the basis of the range, special equipment, accuracy or precision. From the brief resumé of the principle and the notation of special reagents and apparatus, it is possible to estimate the relative applicability and the relative cost of initiating and carrying out routine determinations. In making a selection, methods based on principles which have been thoroughly proved on the macro scale will usually be preferred, as well as those which do not involve the use of expensive equipment or chemicals. Few difficulties should be expected when a method is applied to the substances and amounts for which it is designed. Under "*Comment*" are included difficulties or advantages not predictable from the principle of the method, lists of non-interfering substances, and miscellaneous notes. Unfortunately the time of manipulation could not be included since this important factor has rarely been estimated.

The precision and accuracy are probably the most important factors governing the choice of a method. In order to permit comparison of all the methods on the same basis, the accuracy and precision have been calculated in terms of the relative average deviation of a single determination, as adapted from *Benedetti-Pichler*[4] as follows:

$$a = \frac{100\,(d_1 + d_2 + \ldots + d_n)}{Q.n}\ \%$$

where a = relative average deviation of a single determination in per cent.

n = number of determinations reported (figures in parentheses in Tables I and II).

Q = (1) theoretical or expected value, or
(2) arithmetical mean, or
(3) value obtained by an established chemical procedure.

d = deviation of an individual result from the corresponding value of Q above. All data on accuracy, unless otherwise indicated by a superscript, refer to the first value of Q.

Calculation in this manner was required because of the variety of means employed by different authors to demonstrate the reliability of their methods. Some authors have checked the accuracy both against prepared standards and by comparison with some other method considered trustworthy; they also give data to permit calculation of the precision. Other authors have reported recovery of known amounts of the determined constituent when added to an unknown solution, or have given no data to permit calculation of either accuracy or precision according to the definition given above.

The references are given in alphabetical order to aid in locating any particular author's method in the tables.

Table I. Micromethods for the Determination of Calcium.

Reference number	Amount of calcium required (gamma)	Precipitated as	Principle	Special apparatus	Special reagents	Accuracy† (per cent)	Precision†† (per cent)	Application	Comment
20	250—750	Oxalate	CaO; acidim.	Filter	None	0,5 (12)	—	Urine	NIF: Mg, P, SO_4
33	200—400	Oxalate	Titr. with $KMnO_4$	None	None	1,5 (9); 2,5 (23) §	—	Serum	—
50	200—400	Oxalate	$Ce(SO_4)_2$ oxidim.	None	$Ce(SO_4)_2$	2,8 (5)	—	Blood	—
11	200	Phosphate	P colorim.	None	None	2,1 (8) §	1,3 (8)	Blood	—
14	200	Oxalate	$KMnO_4$ oxidim.	None	None	0,4 (4)	0,5 (4)	Serum	Ppt. washed but once
31	200	Oxalate	$KMnO_4$ oxidim.	Micro filter	None	—	1,1 (24)	Serum	—
27	200	Oxalate	Oxalic colorim.	Step photometer	Sulfosalicylic acid	2,0 (8)	1,8 (12)	Serum	—
73	200	Oxalate	CO_2; gasom.	*Van Slyke* app.	None	1,4 (7); 2,0 (23) §	—	Serum	—
28	200	Oxalate	$Ce(SO_4)_2$ oxidim.	None	ICl, PNI	—	0,4 (6)	Serum	Titr. at 45—50° C
37	100	Oxalate	Alizarinate; colorim.	None	Alizarin	2,6 (12)	—	Serum	2 night's standing
43	100—1500	Tungstate	H_2WO_4; colorim.	None	None	2,8 (8)	—	Serum	NIF: Fe, P
74	100—1500	Oxalate	Iodimetric. oxidim.	None	None	1,2 (70)	1,3 (12)	Serum	—
72	100—400	Phosphate	P colorim.	Step photometer	None	1,2 (6) §	—	Water	Org. solvents for wash.
61	100—400	Oxalate	$CaCO_3$; acidim.	None	None	1,5 (19) §	1,5 (71)	Blood	Ppt. washed but once
75	60—200	Oxalate	$KMnO_4$ oxidim.	None	None	1,1 (38)	—	Serum	Org. solvents for wash.
55	50—100	Phosphate	P colorim.	None	None	2,1 (10)	—	Serum	NIF: Mg
15	30—800	Picrolonate	Gravim.	Microbalance	Picrolonic acid	1,4 (8)	—	Water	NIF: Mg
8	30—1500	Picrolonate	Titr. by methylene blue	None	Picrolonic acid	2,0 (10)	—	—	Titr. in separatory funnel
1	20—100	Picrolonate	Colorim.	530 mμ filter	Picrolonic acid	—	2,0 (15)	—	NIF: Fe, Al, Mg, K, NH_4 and PO_4
56	10—400	Sulforicinate	Nephelometry	Nephelometer	"sulfo ricinicum"	0,7 (61)	—	Blood	—
22	10	Oxalate	$KMnO_4$ oxidim.	Micro app.	None	2,5 §§	—	Serum	—
51	10—40	Oxalate	$Ce(SO_4)_2$ oxidim.	Micro app.	$Ce(SO_4)_2$	1,0 (6) §	—	Serum	Starch iodide end-point
78	10	Oxyquinolate	Colorim.	Micro filter	Oxyquinoline	2,1 (24); 4,5 (6) §	—	Serum	NIF: Mg
47	5—13	Oxalate	$CaCO_3$; acidim.	Micro app.	None	3,2 (18); 2,0 (4) §	1,3 (18)	Serum	—
59	5	Oxalate	$KMnO_4$ oxidim.	Micro app.	None	—	2,0 (6)	Serum	—
35	1—10	Phosphate	P colorim.	None	None	1,7 (17) §	—	Serum	—
40	0,5—12	Oxalate	$Ce(SO_4)_2$ oxidim.	Micro app.	$Ce(SO_4)_2$, PNI	0,5 (21)	0,4 (15)	Serum	—

† Relative average deviation of a single determination from the theoretical value.
†† Relative average deviation of a single determination from the mean of a series of determinations.
§ Relative average deviation of a single determination from the results of some other method, chosen by each author.
§§ Accuracy as claimed by the author of the method, but with no data given to permit calculation of the average deviation.
Abbreviations: ANS, aminonaphthol sulfonic acid; ICl, iodine monochloride; M, molybdate; NIF, no interference from; P, phosphate; PM, phosphomolybdate; PNI, ortho-phenanthroline indicator.

Table II. Micromethods for the Determination of Phosphorus.

Reference number	Amount of phosphorus required (gamma)	Principle	Special apparatus	Special reagents	Accuracy† (per cent)	Precision†† (per cent)	Application	Comment
6	600	NH_4PM; M. detd. oxidim.	None	Silver reductor	0,6 (6)	0,5 (6)	—	Notes on reagents
19	400	M. colorim.	None	ANS reagent	0,8 (14) §	—	Blood	Study of interfering substances
68	230–1600	NH_4PM; $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\ H_2O$ weighed	Microbalance	None	0,07 (6)	0,06 (6)	—	NIF: Al, Mg
64	230–1000	NH_4PM; acidim.	None	Perchloric acid	—	0,9 (5)	Steel	—
42	100–1000	NH_4PM; acidim.	*Pregl* microfilter	None	0,3 (5)	1,0 (6)	Blood	—
39	100–900	NH_4PM weighed	None	None	1,1 (5)	0,2 (6)	P. esters	—
66	60–300	Strychnine PM; colorim.	None	Strychnine M.	0,15 (20); 1,3 (3) §	—	Muscle, urine	—
26	50–1000	NH_4PM; M. detd. by oxidim.	None	None	2,4 (35)	—	Tissue	Occasional large errors
67	60–300	NH_4PM; M. detd. by oxidim.	Microfilter	None	2,6 (21)	1,9 (14)	Blood	—
49	50–150	Strychnine PM; acidim.	None	Strychnine NO_3	0,5 (23)	—	—	Study of interfering substances
62	50–300	NH_4PM; acidim.	None	None	1,1 (16); 1,1 (17) §	—	Blood	CO_2 exclusion required
70	50–200	M. colorim.	None	Methyl-p-aminophenol SO_4	—	0,9 (20)	Biol. fluids	—
3	50	M. colorim.	None	None	1,1 (13) * §	0,6 (8)*	—	Accuracy on urine*

38	50	Uranium P; colorim.	None	Uranyl acetate	—	1,9 (4)*	Serum	Recovery from serum*
34	50–400	NH_4PM; acidim.	None	None	1,0 (8)	—	—	—
34	30–1200	NH_4PM; weighed	Microfilter	None	0,5 (12)	—	—	—
46	30–300	NH_4PM; acidim.	Microburet	None	—	3,5 (8)	Tissue	—
10	25	M. colorim.	None	None	1,9 (10) §	—	—	—
54	20–1000	Strychnine PM; acidim.	None	Strychnine M.	1,3 (14)	1,1 (12)	Blood	—
45	20–300	Strychnine PM; acidim.	None	Strychnine M.	—	0,6 (23)	Blood	Also gravim. method
25	15–120	NH_4PM; acidim.	Microburet	None	4,2 (20)	—	Plasma	—
77	15–300	NH_4PM; acidim.	Filter stick	None	0,2 (20)	—	Blood	—
48	15–120	NH_4PM; acidim.	Spec. filter	None	2,6 (18)	—	Blood	—
21	13–50	NH_4PM; acidim.	Micrometric syringe	None	—	1,8 (6)	Blood	CO_2 exclusion required
69	12–200	Strychnine PM; M. colorim.	None	Strychnine M.	1,3 (5)	—	Serum	—
7	12–36	M. colorim.	Micro tubes	None	0,9 (8)	—	Glycerophosphate	—
23	10–130	Uranyl P; colorim.	None	Uranyl acetate	6,5 (15)*	—	—	Recovery*
57	10–100	NH_4PM; acidim.	Micro tubes and buret	None	2,1 (18)	—	Blood	NIF: CCl_3COOH
65	10–50	M. colorim.	Spectrophotometer	ANS reagent	3,1 (14)	—	Lipids	—
35	10–30	M. colorim.	None	None	—	—	—	Maximum color
36	10–30	M. colorim.	None	None	0,7 (6) §	1,6 (64)	Blood	—
24	10–100	NH_4PM; green modification weighed	Microbalance	None	1,0 (17)	—	—	—
32	10–40	Strychnine PM; nephelometry	Nephelometer	Strychnine M.	1,1 (23)	—	—	NIF: Mg

† Relative average deviation of a single determination from the theoretical value.
†† Relative average deviation of a single determination from the mean of a series of determinations.
§ Relative average deviation of a single determination from the results of some other method, chosen by each author.

Abbreviations: ANS, aminonaphthol sulfonic acid; ICl, iodine monochloride; M, molybdate; NIF, no interference from; P, phosphate; PM, phosphomolybdate; PNI, ortho-phenanthroline indicator.

Continuation of Table II

Reference number	Amount of phosphorus required (gamma)	Principle	Special apparatus	Special reagents	Accuracy† (per cent)	Precision†† (per cent)	Application	Comment
29	10–20	Strychnine PM; gasom.	*Van Slyke* app.	Strychnine M.	0,4 (12)	0,5 (3)	Serum	—
76	10	M. colorim.	Microfilters	None	2,0 (7); 4,0 (10) §	—	Blood	—
44	10	M. colorim.	Step photometer	Photographic reducers	0,9 (8)	—	Blood	—
52	5–30	Strychnine PM; nephelometry	Step photometer	Strychnine M.	3 §§	—	—	—
9	2–9	Strychnine PM	Micro pipet	Strychnine M.	4 (15) §	—	Serum	App. changes
5	1–100	M. colorim.	None	None	—	—	—	Minimizes interference
17	1–10	M. colorim.	Photoelectric colorimeter	None	—	2,5 (16)	Bone ash	—
70	1–17	M. colorim.	Step photometer	None	3 §§	—	Spinal fluid	—
58	1–6	M. colorim.	Photometer	ANS reagent	5 §§	—	Blood	—
41	0,5–9	NH_4PM; acidim.	Micro app.	None	1,3 (23)	0,5 (12)	Blood	—
12	0,3–10	M. colorim.	Photometer	ANS reagent	—	—	—	—
16	0,2–20	M. colorim.	Photoelectric colorimeter	None	2,6 (8) §	1,8 (28)	Soil extracts	Notes on interfering substances
5	0,1–10	M. colorim.	Micro app.	None	—	—	—	Minimizes interference
53	0–0,7	M. colorim.	Photometer	None	3 §§	—	Sea water	Corrected for salts

† Relative average deviation of a single determination from the theoretical value.
†† Relative average deviation of a single determination from the mean of a series of determinations.
§ Relative average deviation of a single determination from the results of some other method, chosen by each author.
§§ Accuracy as claimed by the author of the method, but with no data given to permit calculation of the average deviation.
Abbreviations: ANS, aminonaphthol sulfonic acid; ICl, iodine monochloride; M, molybdate; NIF, no interference from; P, phosphate; PM, phosphomolybdate; PNI, ortho-phenanthroline indicator.

References

1. *F. Alten, H. Weiland* and *E. Knippenberg*, Biochem. Z. **265**, 85 (1933).
2. *H. K. Barrenscheen*, Mikrochemie **7**, 127 (1929).
3. *R. D. Bell* and *E. A. Doisy*, J. Biol. Chemistry **44**, 55 (1920).
4. *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Enging. Chem., Analyt. Ed. **8**, 373 (1936).
5. *I. Berenblum* and *E. Chain*, Biochemical J. **32**, 295 (1938).
6. *N. Birnbaum* and *G. Walden*, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **60**, 66 (1937).
7. *A. Bodansky*, J. Biol. Chemistry **99**, 197 (1932).
8. *A. Bolliger*, Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci. **13**, 75 (1935).
9. *T. Brehme* and *E. M. Lepski*, Klin. Wschr. **6**, 1905 (1927).
10. *A. P. Briggs*, J. Biol. Chemistry **53**, 13 (1922).
11. *A. P. Briggs*, J. Biol. Chemistry **59**, 255 (1924).
12. *H. L. Brose* and *E. B. Jones*, Nature **138**, 644 (1936).
13. *C. Cimerman* and *C. J. Rzymowska*, Mikrochemie **20**, 129 (1936).
14. *E. P. Clark* and *J. B. Collip*, J. Biol. Chemistry **103**, 461 (1925).
15. *R. Dworzak* and *W. Reich-Rohrwig*, Z. analyt. Chem. **86**, 98 (1931).
16. *W. J. Dyer* and *C. L. Wrenshall*, Can. J. Research **16**, B, No. 3, 97 (1938).
17. *C. W. Eddy* and *F. DeEds*, Ind. Enging Chem., Analyt. Ed. **9**, 12 (1937).
18. *F. Feigl*, Mikrochemie **7**, 116 (1929).
19. *C. H. Fiske* and *Y. Subbarow*, J. Biol. Chemistry **66**, 375 (1925).
20. *C. H. Fiske* and *M. A. Logan*, J. Biol. Chemistry **93**, 211 (1931).
21. *J. H. Gaddum*, Biochemical J. **20**, 1204 (1926).
22. *B. Groak*, Biochem. Z. **212**, 47 (1929).
23. *K. Hinsberg* and *K. Lang*, Biochem. Z. **196**, 465 (1928).
24. *F. Holtz*, Biochem. Z. **210**, 252 (1929).
25. *P. Iverson*, Biochem. Z. **104**, 22 (1920).
26. *M. Javillier* and *D. Djelatides*, Bull. soc. chim. biol. **10**, 342 (1928).
27. *L. Jendrassik* and *F. Takacs*, Biochem. Z. **274**, 200 (1934).
28. *E. Katzman* and *M. Jacobi*, J. Biol. Chemistry **118**, 539 (1937).
29. *E. Kirk*, J. Biol. Chemistry **106**, 191 (1934).
30. *P. L. Kirk*, Ann. Rev. Biochem. **6**, 73 (1937).
31. *P. L. Kirk* and *C. L. A. Schmidt*, J. Biol. Chemistry **83**, 311 (1929).
32. H. *Kleinmann*, Biochem. Z. **175**, 43 (1926).
33. *B. Kramer* and *F. F. Tisdall*, J. Biol. Chemistry **47**, 475 (1921).
34. *R. Kuhn*, Z. physiol. Chem. **129**, 64 (1923).
35. *T. Kuttner* and *H. R. Cohen*, J. Biol. Chemistry **75**, 517 (1927).
36. *T. Kuttner* and *L. Lichtenstein*, J. Biol. Chemistry **95**, 661 (1932).
37. *P. P. Laidlaw* and *W. W. Payne*, Biochemical J. **16**, 494 (1922).
38. *S. L. Leiboff*, J. Biol. Chemistry **79**, 611 (1928).
39. *H. Lieb* in *F. Pregl*, "Quantitative Organic Microanalysis", Philadelphia 1924, p. 127.
40. *R. Lindner* and *P. L. Kirk*, Mikrochemie **22**, 291 (1937).
41. *R. Lindner* and *P. L. Kirk*, Mikrochemie **22**, 300 (1937).
42. *M. M. Macheboeuf*, Bull. soc. chim. biol. **8**, 464 (1926).
43. *M. Mousseron* and *N. Bouisson*, Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 482 (1930).
44. *E. Müller*, Z. Kinderheilk. **57**, 243 (1935).
45. *K. Myrbäck*, Z. physiol. Chem. **148**, 197 (1925).
46. *Y. Naito*, J. Biochemistry **9**, 45 (1928).
47. *R. Nordbö*, Biochem. Z. **246**, 460 (1932).
48. *M. Odin*, Acta Paed. **9**, 392 (1930).
49. *N. Proskuriakoff* and *S. Temerin*, Biochem. Z. **263**, 387 (1933).

50. *F. Rappaport*, Klin. Wschr. **12**, 1774 (1931).
51. *F. Rappaport* and *D. Rappaport*, Mikrochemie **15**, 107 (1934).
52. *E. Rauterberg*, Mikrochemie **10**, 467 (1932).
53. *R. J. Robinson* and *H. E. Wirth*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **7**, 147 (1935).
54. *M. J. Roche*, Bull. Soc. Chim. biol. **10**, 1061 (1928).
55. *J. H. Roe* and *B. S. Kahn*, J. Biol. Chemistry **67**, 585 (1926).
56. *P. Rona* and *H. Kleinmann*, Biochem. Z. **137**, 157 (1923).
57. *K. Samson*, Biochem. Z. **145**, 426 (1924).
58. *S. A. Siwe*, Biochem. Z. **278**, 437 (1935).
59. *S. A. Siwe*, Biochem. Z. **278**, 442 (1935).
60. *F. D. Snell*, Colorimetric Analysis, 2nd ed., New York 1937.
61. *A. E. Sobel* and *S. Sklersky*, J. Biol. Chemistry **122**, 665 (1938).
62. *C. P. Stewart* and *W. Archibald*, Biochemical J. **19**, 484 (1925).
63. *R. Strebinger*, Mikrochemie **7**, 119 (1929).
64. *C. D. Susano* and *J. H. Barnet*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 183 (1926).
65. *T. Teorell*, Biochem. Z. **230**, 1 (1930).
66. *Y. Terada*, Biochem. Z. **145**, 426 (1924).
67. *L. Thivolle*, Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 1427 (1935).
68. *H. Thurnwald* and *A. A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **86**, 41 (1931).
69. *F. F. Tisdall*, J. Biol. Chemistry **50**, 329 (1922).
70. *C. Tropp*, *O. Seuberling* and *B. Eckardt*, Biochem. Z. **290**, 320 (1937).
71. *E. Tschopp* and *E. Tschopp*, Helv. Chim. Acta **17**, 793 (1932).
72. *C. Urbach*, Mikrochemie **13**, 217 (1933).
73. *D. D. van Slyke* and *J. Sendroy*, J. Biol. Chemistry **84**, 217 (1929).
74. *L. Velluz* and *R. Deschaseaux*, Bull. Soc. Chim. biol. **13**, 797 (1931).
75. *C. C. Wang*, J. Biol. Chemistry **11**, 443 (1935).
76. *J. Warkany*, Biochem. Z. **190**, 336 (1927).
77. *G. Widmark* and *B. Vahlquist*, Biochem. Z. **230**, 245 (1931).
78. *S. Yoshimatsu*, Tôhoku J. Exp. Med. **15**, 355 (1930).

Zusammenfassung.

Zwecks Erleichterung der Auswahl geeigneter Analysenverfahren geben die Tabellen I und II vergleichende Zusammenstellungen von Mikromethoden, die für die Bestimmung von weniger als 1 mg Calcium oder Phosphor dienen können.

Die Tabellen enthalten von links nach rechts: 1. Literaturhinweis betreffend die Beschreibung der Methode; 2. die benötigten Mengen an zu bestimmendem Stoff; 3. Prinzip der Methode; 4. erforderliche spezielle Apparate; 5. erforderliche spezielle Reagenzien; 6. die durchschnittliche Abweichung einer Bestimmung vom theoretischen Wert („Genauigkeit"); Zahlen, die durch § markiert sind, beziehen sich auf mittlere Abweichungen von einem Sollwert, der durch eine „verläßliche" Methode bestimmt wurde; Zahlen, mit §§ gekennzeichnet, beziehen sich auf Feststellungen der jeweiligen Autoren, die infolge Mangel an Daten nicht nachgeprüft werden konnten; 7. durchschnittliche Abweichung einer Bestimmung vom arithmetischen Mittel einer Reihe; 8. Material, für dessen Analyse das Verfahren ausgearbeitet wurde; 9. Bemerkungen und mit einem Stern gekennzeichnete Notizen, die sich auf dieselbe Horizontalreihe beziehen. Die eingeklammerten Ziffern der 6. und 7. Kolonne geben die Zahl der Bestimmungen an, die zur Berechnung der Leistungsfähigkeit der Methode vorlagen.

Résumé *(W).*

En vue de faciliter le choix de procédés analytiques appropriés, on a les tableaux I et II qui donnent les micro-méthodes comparatives pouvant servir à la détermination de moins de 1 mg. de calcium ou de phosphore.

Les tableaux mentionnent de gauche à droite: 1. Bibliographie concernant la description de la méthode; 2. Les quantités nécessaires à l'identification du corps; 3. Le principe de la méthode; 4. Les appareils requis; 5. Les réactifs spéciaux nécessaires; 6. L'écart moyen d'une détermination à la valeur théorique („exactitude"); les nombres désignés par § se rapportent aux écarts moyens d'une valeur prise comme référence et qui a été déterminée par une méthode connue; les nombres désignés par §§ ont trait aux constations des auteurs actuels qui, par suite du manque de date, ne purent être contrôlés; 7. Écart moyen d'une détermination établie par la moyenne arithmétique d'une série; 8. Matériel pour l'analyse duquel le procédé fut élaboré; 9. Remarques et notes, désignées par une étoile, se rapportant à la même série horizontale. Les chiffres compris dans les colonnes 6 et 7 donnent le nombre de déterminations nécessaires à l'évaluation du rendement de la méthode.

Division of Biochemistry, University of California. Medical School, Berkeley, California.

The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds IV. Picrolonates[1]

By

Rayburn Dunn, Kaoru Inouye and Paul L. Kirk

(Received March 7, 1939)

This contribution is an extension of work previously reported[2,3] which was designed to provide means for the microscopic identification of the amino acids through a study of crystals resulting from compound formation. In addition, it was expected that data for distinguishing compounds of amino acids formed during isolation procedures and other such investigations would be obtained.

Picrolonic acid has served as a useful reagent for the separation of certain amino acids.[4] Its compounds with tryptophane and phenylalanine have been described by *Mayeda*.[5] *Abderhalden* and *Weil*[6] have studied the picrolonates of alanine, glycine and inactive leucine. *Levene* and *Van Slyke*[7] noted the fact that all the naturally occurring mono-amino acids, except proline and oxyproline, yielded definite crystalline salts with picrolonic acid. Most of those salts exhibited a limited solubility in cold water. For this reason, the study of the amino acid picrolonates is of particular significance, since nearly all reagents form crystalline salts with only a limited number of amino acids. In this study it was possible to obtain crystals for every amino acid available, though proline yielded

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California. We are indebted to the Cyrus M. Warren Fund of the American Academy of Arts and Sciences for the loan of a petrographic microscope.

[2] *B. Bullock* and *P. L. Kirk*, Mikrochemie **18**, 129 (1935); *B. L. Crosby* and *P. L. Kirk*, ibid. 137.

[3] *B. Cunningham, M. Mac Intyre* and *P. L. Kirk*, Mikrochemie **21**, 245 (1936).

[4] *H. H. Mitchell* and *T. S. Hamilton*, The Biochemistry of the Amino Acids, New York 1929.

[5] *M. Mayeda*, Z. physiol. Chem. **51**, 261 (1907).

[6] *E. Abderhalden* and *A. Weil*, Z. physiol. Chem. **78**, 150 (1912).

[7] *P. A. Levene* and *D. D. Van Slyke*, J. Biol. Chemistry **12**, 127 (1912).

a compound only slowly and from very concentrated solution. Histidine was notable in that it was precipitated by the reagent from extremely dilute solutions and in amounts that were probably quantitative. Since the predominant crystal habit was acicular, the needles being arranged in rosettes, their appearance was often insufficiently characteristic for identification, and most of the crystals are consequently not shown in the table. It was found, however, that in nearly all cases the refractive indices serve for identification.

Picronolates of the amino acids were usually prepared by warming a few crystals of the amino acid and a little picrolonic acid in a few drops of water on a slide until dissolved. On cooling, the salt crystallized out and was usually studied directly. In some instances it was recrystallized for the determination of refractive indices. The constancy of crystal forms of the picronolates was confirmed by comparison with the crystals obtained when a dilute solution of picrolonic acid of known strength was used as reagent. Individual details of preparation will be mentioned in the description of the picronolates. With several amino acids, more than one type of crystal separated on treatment with picrolonic acid. This may have been due to local differences in parts of the small drops of rapidly evaporating solution; the possibility that addition compounds form beside the simple salts must also be considered.

Refractive indices were measured in the two extinction positions 90° apart, and are designated as N_1 and N_2. With elongated crystals N_1 refers to that orientation in which the incident beam of polarized light vibrated parallel or approximately parallel to the long axis or diagonal. In the absence of an outstanding direction in the crystal forms, the indices are arbitrarily assigned. The immersion method was applied with the use of white light and calibrated standards, and unless otherwise stated the indices so determined are accurate within $\pm$ 0,003.

Picrolonates were obtained from all naturally occuring amino acids studied and from some synthetic amino acids not found naturally. Proline yielded a salt only from concentrated solution. A minute amount of the amino acid added to a solution of about 0,01 mg. of the reagent produced satisfactory crystals with alanine, arginine, cysteine, dibrom-tyrosine, dichloro-tyrosine, glycine, histidine, norleucine, norvaline, tyrosine and valine. The remaining amino acids required a more concentrated solution in order to produce satisfactory crystals.

Description of the Picrolonates

Alanine: The picrolonate crystallized along the edge of the drop in bundles of long yellow acicular prisms with pointed tips, shown in Fig. 1. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. $N_1 = 1{,}575$, $N_2 = 1{,}580$.

Arginine: Three types of crystal were obtained as follows:

a) Fine straight needles, almost colorless to yellowish-brown, formed along the edge of the drop, shown in Fig. 2. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}716$, $N_2 = 1{,}580$.

b) Yellow-brown fern-like isotropic crystals forming on the ends of the straight needles, yielding rather large groups. $N = 1{,}578$.

c) Occasional rosettes of light-yellow needles formed slowly from surrounding oil droplets. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation.

Aspartic acid: Two types of picrolonates were obtained.

a) Coarse yellow acicular prisms formed along the edge of the drop. These were somewhat soluble in water. Accurate refractive index measurements could not be made. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation $N_1 < 1{,}527$, $1{,}527 > N_2 > 1{,}512$.

b) Rosettes and tufts of fine acicular prisms, yellowish-brown in color, formed in the center of the drop. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. N_1 and N_2 greater than 1,740.

Cysteine: Chains of brush-shaped bundles of short acicular prisms, yellowish-brown in color, formed around the edge of the drop, or tightly packed bundles and rosettes in the center of the drop. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. N_1 and N_2 greater than 1,740. On standing, the center rosettes, instead of growing in diameter, fill out to give the appearance of dark circular disks.

Cystine: Characteristically shaped tufts of fine brownish-yellow needles, shown in Fig. 3, formed along the edge of the drop. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}600$, $N_2 = 1{,}548$.

Dibrom-tyrosine: Two types of picrolonates were obtained.

a) From dilute solution, sheaves and bundles of fine yellowish-brown needles grew along the edge of the drop. In the center were formed spreading sheaf-shaped rosettes of similar acicular prisms. With increased concentration these grew into circular rosettes shown in Fig. 4. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 > 1{,}740$, $1{,}616 > > N_2 > 1{,}549$.

b) Irregular groups of nearly colorless acicular prisms with obliquely truncated ends were formed. Anisotropic, oblique extinction at approximately 44°, negative elongation. $N_1 < 1{,}549$, $N_2 > 1{,}580$.

Dichloro-tyrosine: The picrolonate formed a clear oil which after heating and partial cooling yielded a fine granular precipitate. On further cooling to room temperature, this precipitate dissolved and dense spherical rosettes of nearly fibrous crystals formed. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $1{,}740 > N_1 > 1{,}698$, $1{,}633 > N_2 > 1{,}618$.

Diiodo-tyrosine: A clear oily liquid formed first as with dichlortyrosine. On partial cooling a dark granular precipitate formed which

was converted into roughly circular rosettes of fine yellowish-brown needles, shown in Fig. 5. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. N_1 and N_2 could not be measured.

Glutamic acid: The picrolonate formed small elongated prisms shown in Fig. 6. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. $N_1 = 1{,}574$, $N_2 = 1{,}596$.

Glycine: The picrolonate formed dense rosettes of fine acicular prisms, yellowish-brown in color. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}616$, $N_2 = 1{,}531$.

Histidine: Precipitation of histidine is almost immediate and probably quantitative, with formation of yellowish-brown, circular or fan-shaped rosettes of fine acicular prisms shown in Fig. 7. As little as 0,001 mg. of picrolonic acid in solution gave a precipitate with a minute amount of histidine. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}616$, $N_2 = 1{,}557$.

Hydroxy-proline: On standing several minutes, fan-shaped rosettes of fine acicular prisms with pointed ends formed along the edge of the drop. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}658$, $N_2 = 1{,}493$.

Hydroxy-valine: Oily drops were formed, which on agitation produced chains of irregular rosettes of coarse acicular prisms, yellow-brown in color, shown in Fig. 8. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}56$ (approximately), $N_2 = 1{,}54$ (approximately). Immersion media dissolved the crystals, making accurate measurement impossible.

Isoleucine: The picrolonate formed chains of rosettes of almost fibrous yellow prisms. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}610$, $N_2 = 1{,}520$.

Isoserine: Three types of crystal were obtained.

a) The most characteristic crystals were short, yellow, highly refractive six-sided prisms with almost square ends. They formed slowly on standing. These are shown in Fig. 9. Anisotropic, parallel extinction, sign of elongation not determinable. $N_1 > 1{,}740$, N_2, approximately 1,70.

b) Short, almost fibrous brown needles appeared along the edge on cooling. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}608$, $N_2 = 1{,}520$.

c) Sheaves of short, brown acicular prisms. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}660$, $N_2 = 1{,}529$.

Leucine: Oily liquid formed, which on agitation yielded unsymmetrical rosettes and bundles of long, yellow acicular prisms. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}617$, $N_2 = 1{,}527$.

Lysine: The picrolonate formed clusters of small brownish-yellow needles which on further growth yielded rather long reddish-brown crystals arranged in irregular rosettes, as in Fig. 10. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. $N_1 = 1{,}645$, $N = 1{,}520$.

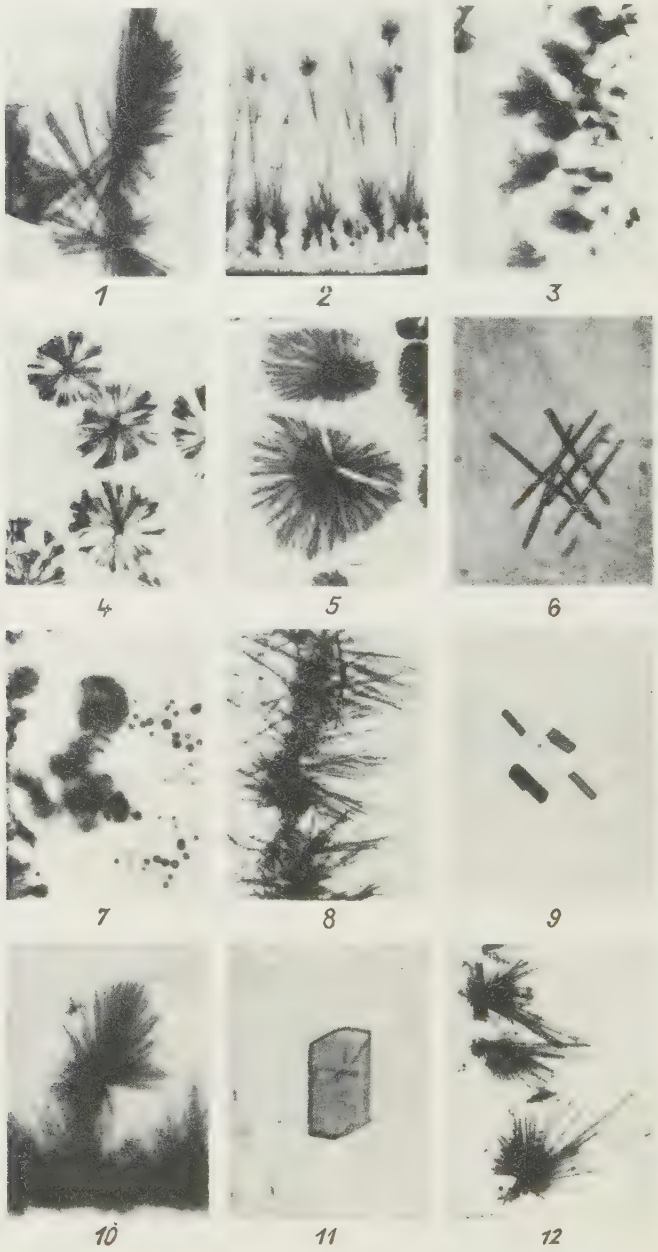

Fig. 1—12. Amino Acid Picrolonates. Magnification 37 to 100.
Fig. 1. Alanine; Fig. 2. Arginine; Fig. 3. Cystine; Fig. 4. Dibrom-tyrosine; Fig. 5. Diiodo-tyrosine; Fig. 6. Glutamic acid; Fig. 7. Histidine; Fig. 8. Hydroxyvaline; Fig. 9. Isoserine; Fig. 10. Lysine; Fig. 11. Phenylalanine; Fig. 12. Valine.

Methionine: Gradual solution of the yellow oil which formed at first, slowly yielded large sheaves of coarse, dark, pointed, acicular prisms similar to tyrosine picrolonate. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation. N_1 = approximately 1,62, N_2 = 1,494.

Norleucine: The preparation yielded crystals very slowly. Standing for 30 minutes produced dense rosettes of rather coarse prismatic needles having a characteristic banded appearance. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. $1{,}740 > N_1 > 1{,}658$, $1{,}740 > N_2 > 1{,}658$. Crystals dissolved in the immersion media.

Norvaline: a) The oily liquid first formed crystallized slowly in bundles of yellowish-brown needles, the rate increasing noticeably on slight agitation. Anisotropic, parallel extinction, positive elongation.

b) In addition there were formed rosettes of coarse acicular prisms. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. $N_1 = 1{,}684$, $N_2 > 1{,}74$.

Phenylalanine: Two types of crystals were obtained.

a) The usual method of preparation yielded banded rosettes of brown needles. Anisotropic, parallel extinction. Crystals were not suitable for determination of sign of elongation and refractive indices.

b) On standing, dilute solutions yielded yellow, elongated, sixsided plates, shown in Fig. 11. Anisotropic, extinction position along shortest diagonal. N_1 and $N_2 > 1{,}74$.

Proline: From concentrated solution, yellowish-brown dendrites of fine needles formed slowly on standing. Anisotropic, parallel extinction. $N_1 = 1{,}530$, $N_2 = 1{,}605$.

Serine: The picrolonate exhibited two crystal forms:

a) Yellow-brown needles formed immediately from the oily drop and grew into long slender acicular prisms. Anisotropic, oblique extinction at 35–40°, positive elongation. $N_1 = 1{,}567$, $N_2 = 1{,}530$.

b) Varying the concentration sometimes yielded rosettes of light-yellow needles. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. Refractive indices were not measured because of rapid solution in the immersion media.

Tryptophane: On cooling the solution the picrolonate formed as a highly refractive isotropic mass of indefinite form. $N = 1{,}712$.

Tyrosine: The picrolonate formed as imperfect rosettes of pointed acicular prisms, dark in color and having a twisted appearance. Anisotropic, oblique extinction at 35–37°, positive elongation. $N_1 = 1{,}596$, $N_2 = 1{,}529$.

Valine: The picrolonate crystallized in imperfect rosettes of long acicular prisms yellowish-brown in color, shown in Fig. 12. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. $N_1 = 1{,}549$, $N_2 > 1{,}740$.

dl-x-Amino-n-valeric acid: The picrolonate formed along the edge of the drop as a chain of intermingled sheaves of rectangularly tipped acicular prisms. Anisotropic, parallel extinction, negative elongation. $N_1 = 1{,}685$, $N_2 > 1{,}740$.

Summary

Of 27 amino acids studied all yielded definite crystalline salts with picrolonic acid. The predominant crystal habit of the picrolonates is acicular, the needles usually being arranged in rosettes. While the appearance of the crystals is thus often insufficiently characteristic, it was found that in nearly all instances the refractive indices can serve for identification of the amino acid.

Zusammenfassung.

Die Eignung der Pikrolonsäure für die Erkennung von Aminosäuren wurde einer systematischen Untersuchung unterzogen. Von 27 Säuren gaben alle deutlich kristalline Pikrolonate, welche allerdings meist als Nadeln, die oft zu Rosetten vereinigt sind, abgeschieden werden. Obschon das mikroskopische Bild häufig eine Unterscheidung der Aminosäuren nicht gestattet, wurde festgestellt, daß die Bestimmung der Brechungsexponenten in fast allen Fällen die Erkennung der vorliegenden Aminosäure ermöglicht.

Résumé *(W)*.

Pour identifier l'acide picrolonique, employé souvent pour la détermination des amino acides, on a soumis celui-ci à une étude systématique.

On a étudié 27 acides qui tous donnèrent nettement des picrolonates bien cristallisés formant des aiguilles s'assemblant souvent en rosettes. Bien qu'en général on ne pouvait pas distinguer les sels amino au microscope, il fut établi que la détermination de l'indice de réfraction rend possible, presque dans tous les cas, l'identification de l'amino acide présent.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions

VIII. 1,2-Chloroaquotetramminocobaltic Chloride[1]

By

L. K. Yanowski and **W. A. Hynes**

(Received April 19, 1939.)

The reagent used in this study, 1,2-chloroaquotetramminocobaltic chloride, $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$, was prepared by a method which may be considered as a modification of that used by *Werner*.[2]

To a solution of 10 g. of $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 50 ml. of H_2O and 50 ml. of concentrated (28%) NH_4OH, 20 g. of solid $(NH_4)_2CO_3$ was added, followed by a slow addition of 12,5 ml. of 30% H_2O_2, the mixture being stirred continuously. The reaction mixture was then immersed in a steam-bath for 15 minutes, removed, and, while still hot, treated with 50 ml. of concentrated HCl and filtered. The precipitate obtained at this point contains the 1,2-chloroaquotetramminocobaltic chloride and various impurities. It was extracted by suction with 50 ml. of cold H_2O. The extract, containing most of the desired compound, was caught in a suction flask containing 50 ml. of concentrated HCl. The acid causes precipitation of the 1,2-chloroaquotetramminocobaltic chloride which was filtered off and washed free from acid with 95% alcohol and finally with ether. The complex salt was then dried in a desiccator over concentrated H_2SO_4, when the following analytical values were obtained:[3]

Table I.

	$[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$	
	Calculated	Found
Cobalt (Micro, as $CoSO_4$)	23,44	23,50; 23,51
Nitrogen (Micro Dumas)	22,28	22,35; 22,30
Hydrogen (Micro Liebig)	5,61	5,66; 5,63
Chlorine (Micro, as AgCl)	42,31	42,29; 42,19
Oxygen (Difference)	6,36	6,18 (av.)

[1] Acknowledgement is made to the Works Progress Administration for the City of New York for assistance rendered under project No. 465-97-3-120, and particularly for the preparation of the reagent substance by Mr. *M. Shiller*.

[2] *A. Werner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4817 (1907).

[3] We wish to thank Mr. *J. Alicino* for the micro analyses on this compound.

Experimental Part

A saturated aqueous solution of the salt was employed in carrying out the tests. For purposes of comparison a drop of this solution was evaporated on the slide; the crystals formed are shown in Fig. 1.

The sample substances and technique were identical with those employed previously,[1] the crystal form of the reaction products being checked against those of the reagent and test substances alone. Only those forms which differed characteristically from those of the reagent and test substances were considered.

Secondary orthophosphate ion: An approximately 1% solution of the anion (12,8 mg. of Na_2HPO_4/ml.) formed pyramidal masses immediately (Cf. Fig. 2). A 0,3% solution also gave immediate precipitation but lower dilutions gave no precipitate at the expiration of the ten minute time limit. L. I.: 67 γ of HPO_4^{--}.

Pyrophosphate ion: An approximately 1% solution of the anion (27,1 mg. of $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$/ml.) gave an immediate precipitation of very small globules which in five to seven minutes developed into characteristic spruce-like fronds as in Fig. 3. L. I.: 0,2 mg. of $P_2O_7^{----}$.

Non-characteristic crystalline precipitates were obtained with silicotungstic acid and alkali metal salts of the following anions: biniodate, dichromate and nitrite.

Turbidities of varying densities were formed by phosphomolybdic and phosphotungstic acids and dipicrylamine as well as alkali metal salts of bisulfite, chromate, ferricyanide, ferrocyanide, iodate, metaphosphate, metavanadate, molybdate, orthovanadate, oxalate, paratungstate, phosphomolybdate, phosphotungstate, sulfite, tellurate, tellurite, tetraborate, tungstate and xanthate ions.

No reactions were obtained in the specified ten minute time limit with the following acids: benzoic, boric, citric, formic, malic, malonic, naphthionic, oxalic, salicylic, succinic, sulfanilic, sulfosalicylic, tartaric and uric, or with alkali metal salts of the acetate, azide, benzoate, bicarbonate, bifluoride, bisulfate, bitartrate, borotartrate, bromate, bromide, carbonate, chlorate, citrate, cobaltinitrite, dithionate, fluoride, fluosilicate, formate, hypophosphite, iodide, metaborate, nitrate, nitroprusside, orthoarsenate, orthoarsenite, perchlorate, permanganate, persulfate, pyroantimonate, salicylate, selenate, selenite, silicate, succinate, sulfate, tartrate, thiocyanate and thiosulfate ions.

As the two characteristic precipitates and one of the turbidities were obtained with salts derived from acids of pentavalent phosphorus, it was thought best to check the reactions thus occurring against possible reactions of the reagent with phosphoric acid itself and its primary and tertiary

[1] *W. A. Hynes* and *L. K. Yanowski*, Mikrochemie **26**, 245 (1939).

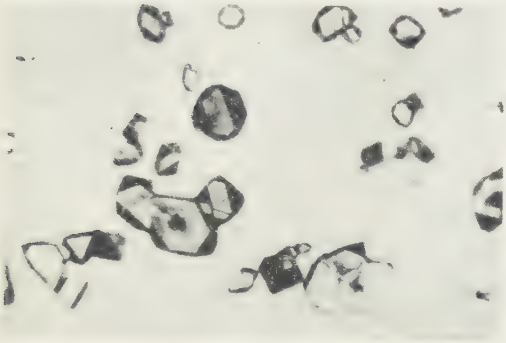

Fig. 1

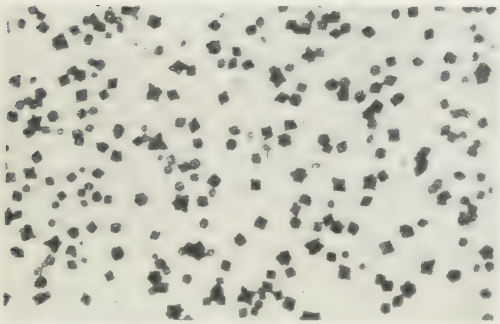

Fig 2

Fig. 3

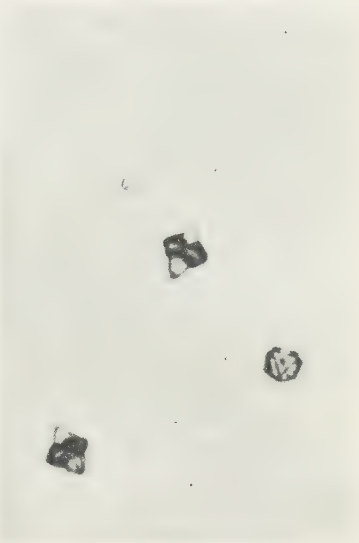

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 1—5. Tests with 1,2-Chloroaquotetramminocobaltic Chloride.
Fig. 1. Reagent, 100×; Fig. 2. Secondary orthophosphate, 440×; Fig. 3. Pyrophosphate, 100×; Fig. 4. Tertiary orthophosphate, 100×; Fig. 5. Secondary orthophosphate, 100×.

alkali metal salts. The free acid did not react, nor did the primary sodium salt, but the tertiary sodium salt reacted to form the crystals shown in Fig. 4. L. I.: 50 γ of PO_4^{---}.

In the case of Na_2HPO_4 there was a definite layer formation noticeable in the solution. The lower layer was as in Fig. 2, while the upper layer was as in Fig. 5. This latter formation was also noticed in the case of the reaction with Na_3PO_4. It is, therefore, advisable for the analyst to remember that either or both of these two forms may be obtained in the case of the secondary and tertiary phosphates.

Summary

Characteristic crystalline reaction products were obtained with pyro- and orthophosphate ions. In the case of the latter product, the shape of the reaction product seemed to depend on the p_H of the solution to a great extent.

Zusammenfassung.

1,2-Chloroaquotetramminocobaltichlorid $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ gibt mit Pyro- und mit Orthophosphat-Ion charakteristische kristalline Reaktionsprodukte. Im Falle des Ortnophosphats scheint die Gestalt des Reaktionsproduktes in hohem Maße vom p_H der Lösung abzuhängen.

Résumé (*L*).

Le 1,2-chloroaquotetramminocobaltichlorure $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ donne avec les ions pyro et ortho phosphoriques des produits de réaction cristallins caractéristiques. La forme du produit de la réaction dans le cas de l'orthophosphate semble dépendre surtout du p_H de la solution.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke.*

Geologische Zeitmessung durch Monazitanalyse.

I. Bestimmung von Blei und Thorium.

Von

Edith Kroupa.

(Eingelangt am 15. Mai 1939.)

Wiederholt wurde in früheren am hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten[1] die geologische Zeitmessung nach der sog. „Bleimethode", d. i. durch Ermittelung des Gehaltes radioaktiver Minerale an Blei, Thorium und Uran, behandelt. Es kann demnach in der vorliegenden Arbeit auf eine nochmalige Erörterung der Grundlagen dieser Methode verzichtet werden. Erwähnt sei lediglich, daß zur Heranziehung mikroanalytischer Verfahren nicht nur deren raschere Ausführbarkeit, sondern vor allem die Ersparnis an oftmals wertvollem und seltenem Analysenmaterial beigetragen hat. In letzter Zeit befaßten wir uns mit der Ausarbeitung von Methoden, die die Verwertung schwach radioaktiver Minerale, d. h. solcher von geringem Blei-, Thorium- und Urangehalt, für die geologische Zeitmessung gestatten. Die erste dieser Arbeiten[2] hatte die Bestimmungsmethode für die genannten drei Elemente in Allaniten (Orthiten) zum Gegenstand.

Eine gewisse Mittelstellung zwischen den stark und den schwach radioaktiven Mineralen nimmt der Monazit ein. Dieses Mineral ist zwar reich an Thorium, jedoch stets sehr arm an Uran und (in der Regel) auch an Blei. Das für die „Altersbestimmung" des Minerals charakteristische „Bleiverhältnis" (im angelsächsischen Schrifttum als „ratio" bezeichnet) wird beim Monazit im wesentlichen durch dessen Gehalt an Blei und Thorium bestimmt, da der Urangehalt fast nie ein bis zwei Zehntelprozent

---

[1] Vgl. *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. **106**, 82 (1936). — *E. Kroupa* und *F. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 181 (1938); in der erstgenannten Arbeit sind auch die vorangehenden Veröffentlichungen der Verfasser zum Thema der geologischen Zeitmessung angegeben.

[2] S. Fußnote 1: *E. Kroupa* und *F. Hecht*, a. a. O.

übersteigt, oft sogar niedriger liegt. Die vorliegende Arbeit beschreibt zunächst nur die Ermittelung des Blei- und Thoriumgehaltes, während die Methode der exakten Uranbestimmung einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben soll, da sie sich als wesentlich schwieriger wie beispielsweise bei den Allaniten erwiesen hat.

Auch im vorliegenden Fall wurde der bisherige Weg eingeschlagen, mit Hilfe genau eingestellter Lösungen einen „künstlichen Monazit", d. h. ein Lösungsgemisch, das in seiner Zusammensetzung einem natürlichen Monazit entspricht, herzustellen und daran die Analysenmethode zu erproben. Durch geeignete Kombination makro- und mikroanalytischer Verfahren gelang es auch hier, gegenüber den bis jetzt üblichen großen Einwaagen von 5, 10, 20 und mehr Gramm Mineralsubstanz mit Einwaagen das Auslangen zu finden, die bloß 1 g Mineral entsprachen.

I. Einstellung der Lösungen.

Die Lösungen von Blei-, Thorium- und Uranylnitrat wurden mikro-, bzw. halbmikroanalytisch eingestellt:

1. Bleinitrat nach der Sulfatmethode[1]. Mittelwert: 10 ccm enthielten $2{,}234_5$ mg Pb.

2. Thoriumnitrat nach folgender Methode: Trennung von etwa beigemengten seltenen Erden — nach der vorangehenden Reinigung des Präparats (s. unten) waren allerdings kaum mehr seltene Erden zu erwarten — mittels Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd, Wiederauflösung des Niederschlages in Salpetersäure, Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds durch Einengen der Lösung, Fällung des Thoriums mit Ammoniak, Glühen des Niederschlages zu Thoriumoxyd.

Mittelwert: 10 ccm enthielten $32{,}74_5$ mg Th.

Das Thoriumnitrat (käufliches Präparat von Kahlbaum) wurde nach den Angaben von *F. Hecht* und *W. Ehrmann*[2] gereinigt, bevor daraus die Standardlösung bereitet wurde. Außerdem wurden die Ammonsalze durch Abrauchen mit Königswasser vertrieben.

3. Uranylnitrat nach der Oxinmethode.[3] Mittelwert: 10 ccm enthielten 7,550 mg U.

Nach den üblichen makroanalytischen Methoden wurden folgende Lösungen eingestellt: Ferrichlorid, Aluminiumchlorid, Zirkonnitrat, Titansulfat, Cerochlorid, seltene Erden[4] (Nitrate), Manganchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid.

---

[1] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, Mikrochemie **15**, 42 (1934).

[2] *F. Hecht* und *W. Ehrmann*, Z. analyt. Chem. **100**, 93 (1935).

[3] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mh. Chem. **53** u. **54**, 596 (1929). — Vgl. auch *E. Kroupa*, Mikrochemie **27**, 3 (1939).

[4] Die seltenen Erden stammten aus natürlichen Monaziten.

II. Vorversuche zur Bleibestimmung.

Versuche, das Blei als Sulfat ohne Anwendung von Alkohol zu bestimmen, lieferten stets zu niedrige Ergebnisse, da die Löslichkeit des Bleisulfats unter diesen Umständen zu groß war. Infolgedessen wurde nach dem Vorgehen von *C. N. Fenner*[1] bei den späteren Versuchen Alkohol zugesetzt, worauf sich befriedigende Werte ergaben.

Es gelang auch, auf diese Weise mit ausreichender Genauigkeit Blei von Thorium und seltenen Erden zu trennen, wofür als Beispiel folgender Versuch angeführt sei.

Nitratlösungen von Blei und Thorium wurden in etwa den gleichen Mengenverhältnissen, wie diese Elemente in natürlichen Monaziten vorkommen, in einem Jenaer Becherglas nach Zusatz von 4 ccm konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, bzw. abgeraucht und hierauf mit 20 ccm Wasser und 40 ccm Alkohol verdünnt. Am folgenden Tag wurde die Flüssigkeit durch ein Blaubandfilter dekantiert. Nach viermaligem Dekantieren mit etwas Alkohol[2] wurde

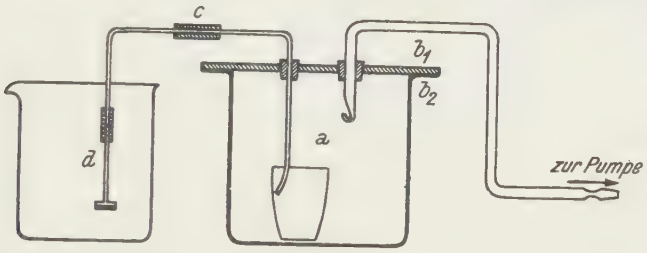

Abb. 1.

der Rückstand durch Trocknen auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit. Hierauf wurde das Filter mit warmer Salpetersäure (1:1) in dasselbe Becherglas abgespritzt, wobei sich alles löste, die Lösung eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Salzsäure abgeraucht, hierauf mit 1 ccm Salzsäure aufgenommen und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. Nach Zusatz einiger Milligramm Kupfersulfat (in Lösung) wurde in die heiße Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet. Die Sulfide des Bleies und Kupfers wurden mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens und der in Abb. 1 dargestellten Absaugapparatur[3] filtriert und hierauf in verkehrtem Königswasser gelöst. Die Lösung wurde unter Nachspülen mit heißer Salpetersäure (1:1) in einen 25 ccm fassenden Berliner Porzellantiegel „C 1" übergesaugt, dort eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht und schließlich mit heißer Salpetersäure (1:1) aufgenommen. Nach Übersaugen der salpetersauren Lösung in einen zusammen mit einem Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel[4] wurde das Bleinitrat schließlich mikroanalytisch in Sulfat übergeführt.[5] Da der Niederschlag noch ein höheres

[1] *C. N. Fenner*, Amer. J. Sci. (Silliman) [5], **16**, 369 (1928).

[2] Die aus Sulfaten der seltenen Erden bestehende Trübung des Filtrates hatte keine störende Wirkung zur Folge.

[3] *F. Hecht*, Z. analyt. Chem. **110**, 388 (1937).

[4] Über dessen Maße s. *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochemie **12**, 287 (1933).

[5] S. Fußnote 1, S. 166.

Gewicht aufwies, als der angewendeten Bleimenge entsprach, wurde er mit warmer ammoniakalischer Ammonacetatlösung extrahiert; die durch das Platinfilterstäbchen abgesaugte Lösung wurde in einem Mikrobecher auf etwa 20 ccm eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens filtrierte Sulfidniederschlag wurde in heißer Salpetersäure (1:1) gelöst und in der üblichen Weise mikroanalytisch als Sulfat bestimmt.[1]

Angewendet: 2,407 mg PbO = $2{,}234_5$ mg Pb, 63,3 mg ThO_2, 620 mg Ceriterden (als Nitrate).

Gefunden: 2,493 mg PbO = 2,314 mg Pb.

III. Analyse der „künstlichen Monazite".

In einem Jenaer Becherglas wurden alle salzsauren Lösungen (vgl. S. 166, I) eingedampft und einige Male mit Salpetersäure abgeraucht, worauf die Nitratlösungen der seltenen Erden, des Bleies, Thoriums und Urans zugesetzt wurden. Nach neuerlichem Eindampfen wurde der Rückstand in Wasser und wenig Salpetersäure gelöst und quantitativ in eine Platinschale gespült, in die vorher Kieselsäure (als Bergkristallpulver[2]) und hierauf glasiges Natriummetaphosphat[3] eingewogen worden waren. Nach Eindampfen zur Trockne wurde noch die Titansulfatlösung hinzugefügt.

A. Bestimmung des Bleies.

Nunmehr wurde mit 4 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 7 ccm reinster Flußsäure[4] abgeraucht. Ein Teil der Schwefelsäure wurde schließlich durch gelindes Erhitzen über freier Flamme vertrieben. Dieser Vorgang entspricht dem analogen Aufschluß des natürlichen Minerales. Nach dem Erkalten wurde mit 20 ccm kaltem Wasser die Masse in ein 250 ccm fassendes Jenaer Becherglas gespült und mit 40 ccm Alkohol versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die Flüssigkeit vorsichtig durch ein Blaubandfilter abdekantiert und viermal mit Alkohol durch Dekantieren gewaschen. Der im Becherglas verbliebene Rückstand, der wohl das ganze Blei, daneben aber auch sehr viel der anderen Bestandteile enthielt, wurde auf dem Wasserbad getrocknet[5] und hierauf mit heißer Salpetersäure (1 : 1) behandelt. Auch das vorher verwendete Filter sowie die Platinschale wurden mit heißer Salpetersäure (1 : 1)

[1] S. Fußnote 1, S. 166.

[2] Es ist selbstverständlich, daß diese Art des Kieselsäurezusatzes nicht völlig die in einem natürlichen Monazit vorliegenden Verhältnisse wiedergibt, doch dürfte bei dem weiteren Analysengang dieser Unterschied sicherlich keine Störungen verursachen.

[3] Durch Schmelzen von Natriumammoniumphosphat („pro analysi") gewonnen. Vgl. *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. **102**, 97 (1935).

[4] Aus Platingeräten dreimal destilliert (das erstemal unter Zusatz von Kaliumpermanganat).

[5] Vorheriges Zufügen von etwas Wasser, um allzu stürmisches Verjagen des Alkohols und damit verbundene Verluste zu vermeiden!

und heißem Wasser in das Becherglas hinein abgespritzt, welches die Hauptmenge des Bleies enthielt. Ein Teil der Salzmasse löste sich auf. Nach dem Fortdampfen der Salpetersäure wurde der Rückstand mit 0,5 ccm Schwefelsäure und etwas Wasser versetzt, die Lösung neuerlich eingedampft und bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach Zugabe von 100 ccm heißem Wasser und 5 bis 10 mg Kupfer in Form einer Sulfatlösung wurde in die heiße Flüssigkeit ohne Rücksicht auf den verbliebenen Rückstand Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet.[1] Der entstandene Niederschlag wurde mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens und der erwähnten Absaugapparatur filtriert (s. S. 167, Abb. 1) und mit ganz schwach schweferlsauem Schwefelwasserstoffwasser (weniger als 1 Vol.-% Schwefelsäure enthaltend) gewaschen. Sodann wurde er in 25 ccm „verkehrtem Königswasser" gelöst, wodurch praktisch völlige Oxydation des Schwefels erreicht wurde, das Porzellanfilterstäbchen in ein 25-ccm-Bechergläschen (hohe Form) gebracht, sodann mit heißer Salpetersäure (1 : 1) und hierauf mit heißem Wasser durchgespült, wobei die Spülflüssigkeit im selben Becherglas aufgefangen wurde, in dem sich die zersetzten Sulfide befanden. Die gesamte im Becherglas befindliche Flüssigkeit wurde nun eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Salzsäure abgeraucht, schließlich mit 1 ccm Salzsäure kurz erwärmt und mit 100 ccm heißem Wasser versetzt, wobei ein teils flockiger,[2] teils schwerer, kristalliner Rückstand ungelöst blieb, dessen Menge aber bedeutend geringer als vor der ersten Sulfidfällung war. In die heiße Lösung wurde bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag mittels eines Porzellanfilterstäbchens unter Verwendung der mehrfach erwähnten Absaugapparatur filtriert, mit schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen (weniger als 1 Vol.-% Salzsäure enthaltend), neuerlich in verkehrtem Königswasser wie vorhin beschrieben gelöst und die Lösung eingeengt. Das Filterstäbchen wurde wie zuvor mit heißer Salpetersäure (1 : 1) und heißem Wasser durchgespült und die Flüssigkeit in einem Porzellantiegel „C 1" oder einem Bechergläschen aufgefangen und eingedampft. Die eingeengte Lösung der Hauptmenge wurde unter Nachspülen mit Salpetersäure in denselben Porzellantiegel (bzw. das Gläschen) übergeführt. Dies stellte den *Übergang von der Makro- zur Mikromethodik* dar. Nach Zusatz von 0,5 ccm Schwefel-

[1] In einem Fall wurde statt des Schwefelsäurezusatzes mehrmals mit Salzsäure abgeraucht, der Rückstand mit 1 ccm konz. Salzsäure und nach und nach mit 100 ccm heißem Wasser aufgenommen; ohne Rücksicht darauf, daß ein Teil der Salzmasse in pulveriger Form ungelöst blieb, wurde dann unter Kupferzusatz in die heiße Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet.

[2] An dieser Stelle der Analyse treten meist gallertige Phosphate der seltenen Erden auf.

säure wurde eingedampft und der größte Teil der Schwefelsäure durch Abrauchen vertrieben. Nach Verdünnen mit heißem Wasser auf 8 bis 10 ccm wurde durch einen Gaseinleitungstrichter[1] Schwefelwasserstoff eingeleitet. Falls jedoch bei der vorangehenden Sulfidfällung nennenswerte Mengen von Phosphaten der seltenen Erden aufgetreten sind, empfiehlt es sich, auch diese neuerliche (3.) Sulfidfällung noch makroanalytisch vorzunehmen (0,5 ccm Salzsäure, 100 ccm Wasser). Der Sulfidniederschlag wurde mittels eines Porzellanfilterstäbchens filtriert und mit schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser[2] gewaschen. Tiegel, Stäbchen und Niederschlag wurden auf dem Wasserbad zur Entfernung der Salzsäure getrocknet und hierauf zunächst mit verdünnter Salpetersäure (Bedecken des Tiegels mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglas), sodann mit stärkerer (bis 1 : 1) digeriert. Die salpetersaure Lösung wurde, sobald der abgeschiedene Schwefel rein gelb erschien, durch das Filterstäbchen unter Nachspülen mit heißer Salpetersäure (1 : 1) und heißem Wasser in einen Platintiegel übergesaugt, der zusammen mit einem Platinfilterstäbchen auf 0,1 mg genau gewogen worden war. Der zurückgebliebene Schwefel wurde nach Abrauchen mit Salpetersäure und ausreichendem Trocknen auf dem Wasserbad durch Erhitzen von Tiegel und Filterstäbchen mit kleiner Flamme vertrieben. Nach längerem Digerieren von Tiegel und Stäbchen mit Salpetersäure (1 : 1) auf dem Wasserbad wurde die Flüssigkeit in den Platintiegel zur Lösung der Hauptmenge (Blei- und Kupfernitrat) gesaugt. Der weitere Vorgang entsprach der schon bei der Analyse der Allanite[3] beschriebenen Ausführung: Fällung des Bleies als Sulfat, Lösen des Niederschlages in filtrierter ammoniakalischer Ammonacetatlösung, neuerliche Fällung des Bleies als Sulfid aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung[4], Lösen in heißer Salpetersäure, Fällung als Sulfat, Wiederholung der Extraktion mit Ammonacetat, abermalige Fällung als Sulfid, hierauf wieder Umfällung als Sulfat. Das Ende ist erreicht, wenn bei der Sulfatfällung auf etwa 0,02 mg genau ebensoviel Bleisulfat gefunden wird, als bei der Extraktion mit Ammonacetat in Lösung gegangen ist. Dies war erfahrungsgemäß nach zwei bis drei Mikrofällungen als Sulfid und Umfällungen als Sulfat der Fall.

B. Bestimmung des Thoriums.

Das nach der makroanalytischen Fällung der Sulfate (S. 168) resultierende Filtrat wurde weitgehend eingedampft, hierauf wurden nach

[1] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochemie **12**, 288 (1933), Abb. 1.

[2] Weniger als 1 Volumprozent Salzsäure enthaltend.

[3] *E. Kroupa* und *F. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 186 (1938).

[4] Man kann gegebenenfalls auch die Ammonacetatlösung völlig zur Trockne eindampfen, den Rückstand in Salzsäure (1 Volumprozent) aufnehmen und aus dieser salzsauren Lösung das Bleisulfid ausfällen.

und nach die Filtrate der ersten, zweiten und dritten Sulfidfällung zugefügt, die Flüssigkeit jedesmal wieder eingeengt und zum Schluß bis zum weitgehenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt.

Außerdem wurden das Filtrat der ersten Mikro-Sulfatfällung, das (durch Einengen) vom Alkohol und (durch Sulfidfällung) vom Kupfer befreit worden war, sowie das ammonacetathaltige Filtrat der darauffolgenden Sulfidfällung vereinigt und bis auf die Schwefelsäure eingedampft. Dieser Rückstand wurde zur Zerstörung der Ammonsalze mit 25 ccm Königswasser behandelt, die Flüssigkeit nach Beendigung der heftigen Reaktion in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Eindampfrückstand mit Wasser und Salpetersäure aufgenommen und zum oben erwähnten Rückstand der Hauptmenge gespült.

Es waren nun insgesamt höchstens 4,5 ccm an konz. Schwefelsäure vorhanden. Es wurden noch 5 ccm konz. Salpetersäure hinzugefügt und das Gemisch mit Wasser auf 200 ccm verdünnt, hierauf in der Siedehitze Thorium und die seltenen Erden mit 100 ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung, die gleichfalls zum Sieden gebracht worden waren, gefällt und die Fällung in bedecktem Zustand noch einige Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbad weiter erwärmt. Am nächsten Tage wurden die Oxalate des Thoriums und der seltenen Erden durch ein Blaubandfilter filtriert, mit heißer Waschflüssigkeit gewaschen[1] und im Filtrat durch vorsichtiges Abstumpfen mit Ammoniak die zweite Fraktion der seltenen Erden sowie ein Teil des Calciums ausgefällt. Die Weiterbehandlung dieser Fällung und Filtration erfolgten wie bei der ersten Fraktion.[2] Beide Niederschläge wurden zum Zweck der Thoriumbestimmung nach makroanalytischen Methoden in der gleichen Weise weiterbehandelt, wie bei der Analyse der „künstlichen Allanite“[3] angegeben: Verglühen der Oxalate zu Oxyden, Extraktion mit heißer Salpetersäure, Aufschluß des Ungelösten mit Pyrosulfat, Lösen der Schmelze in verdünnter Salpetersäure, Ausfällen der Hydroxyde mit Ammoniak, Filtrieren, Lösen des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, Vereinigung mit dem oben erwähnten salpetersauren Extrakt, Verdampfen zur Trockne, mehrmalige Trennung des Thoriums von den seltenen Erden durch Fällung mit Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd, Lösen des zuletzt erhaltenen Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, Fällung des Thoriums mit Ammoniak und Verglühen des Niederschlages zu Thoriumoxyd.

---

[1] Kalt gesättigte Oxalsäurelösung wird mit Wasser auf das Dreifache verdünnt.

[2] Als Waschflüssigkeit bei der Filtration der zweiten Fraktion der Oxalate wurden gleiche Teile kalt gesättigter Oxalsäure- und Ammonoxalatlösung vermischt, mit Wasser auf das Dreifache verdünnt und erwärmt.

[3] *E. Kroupa* und *F. Hecht*, a. a. O., S. 193.

C. Beleganalysen.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse, die bei der Analyse der „künstlichen Monazite" erhalten wurden. Nicht unerwähnt soll bleiben,

Tabelle I.[1]

	Angewendet:		Gefunden:	
	mg	Prozent	mg	Prozent
SiO_2	30,0	3,18	—	—
PbO	2,407	$0,25_5$	—	—
(Pb)	(2,235)	$(0,23_7)$	—	—
ThO_2	63,34	$6,71_5$	63,9	$6,77_5$
(Th)	(55,67)	$(5,90_2)$	$(56,1_6)$	$(5,95_4)$
U_3O_8	4,452	$0,47_2$	—	—
(U)	(3,775)	$(0,40_0)$	—	—
Seltene Erden (+ CeO_2)	546,2	57,91	—	—
Fe_2O_3	16,15	1,71	—	—
Al_2O_3	17,1	1,81	—	—
CaO	10,4	1,10	—	—
MgO	6,0	0,64	—	—
MnO	2,2	0,23	—	—
P_2O_5	238,7	25,31	—	—
TiO_2	2,8	0,30	—	—
ZrO_2	3,5	0,37	—	—
Summe	$943,2_5$	$100,00_2$	—	—

Tabelle II.[1]

	Angewendet:		Gefunden:	
	mg	Prozent	mg	Prozent
SiO_2	29,0	2,89	—	—
PbO	1,204	$0,12_0$	—	—
(Pb)	(1,118)	$(0,11_1)$	—	—
ThO_2	149,0	$14,84_6$	148,1	$14,75_6$
(Th)	$(130,9_5)$	$(13,05_3)$	$(130,1_6)$	$(12,96_8)$
U_3O_8	1,335	$0,13_3$	—	—
(U)	(1,132)	$(0,11_3)$	—	—
Seltene Erden (+ CeO_2)	488,2	48,64	—	—
Fe_2O_3	40,4	4,03	—	—
Al_2O_3	36,6	3,65	—	—
CaO	10,4	1,04	—	—
MgO	6,0	0,60	—	—
MnO	2,2	0,22	—	—
P_2O_5	233,0	23,22	—	—
TiO_2	2,8	0,28	—	—
ZrO_2	3,5	0,35	—	—
Summe	$1003,6_4$	$100,01_9$	—	—

[1] Bei diesen Analysen wurde das Blei noch nicht nach der beschriebenen Methode bestimmt und ergab dementsprechend unrichtige Werte.

daß der Urangehalt natürlicher Monazite in der Regel noch niedriger als in diesen künstlichen Mineralen ist, demnach bei der Berechnung des „Bleiverhältnisses" (S. 165) viel weniger ins Gewicht fällt.

Tabelle III.

	Angewendet:		Gefunden:	
	mg	Prozent	mg	Prozent
SiO_2	30,2	2,97	—	—
PbO	2,407	$0,23_7$	2,580	$0,25_4$
(Pb)	(2,235)	$(0,22_0)$	(2,395)	$(0,23_6)$
ThO_2	63,34	$6,22_9$	65,0	$6,39_3$
(Th)	(55,67)	$(5,47_5)$	$(57,1_2)$	$(5,61_8)$
U_3O_8	4,452	$0,43_8$	—	—
(U)	(3,775)	$(0,37_1)$	—	—
Seltene Erden (+ CeO_2)	620,1	60,99	—	—
Fe_2O_3	16,1	1,58	—	—
Al_2O_3	17,1	1,68	—	—
CaO	10,4	1,02	—	—
MgO	6,0	0,59	—	—
MnO	2,2	0,22	—	—
P_2O_5	241,0	23,70	—	—
TiO_2	—	—	—	—
ZrO_2	3,5	0,34	—	—
Summe	$1016,8_0$	$99,99_4$	—	—

Tabelle IV.

	Angewendet:		Gefunden:	
	mg	Prozent	mg	Prozent
SiO_2	30,0	2,79	—	—
PbO	1,288	$0,12_0$	1,431	$0,13_3$
(Pb)	(1,196)	$(0,11_1)$	(1,328)	$(0,12_4)$
ThO_2	93,15	$8,66_9$	$91,9_5$	$8,55_7$
(Th)	(81,86)	$(7,61_8)$	$(80,8_1)$	$(7,52_1)$
U_3O_8	2,671	$0,24_9$	—	—
(U)	(2,265)	$(0,21_1)$	—	—
Seltene Erden (+ CeO_2)	600,0	55,84	—	—
Fe_2O_3	40,4	3,76	—	—
Al_2O_3	36,6	3,41	—	—
CaO	10,4	0,97	—	—
MgO	6,0	0,56	—	—
MnO	2,2	0,20	—	—
P_2O_5	245,7	22,87	—	—
TiO_2	2,8	0,26	—	—
ZrO_2	3,3	0,31	—	—
Summe	$1074,5_1$	$100,00_8$	—	—

Selbstverständlich ist durch Blindproben der Bleigehalt der in größeren Mengen verwendeten Reagenzien zu überprüfen. Beispielsweise wurden aus 100 g Ammonacetat 100 γ $PbSO_4$ erhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Gewährung eines Stipendiums bestens gedankt.

Zusammenfasssung.

Es wird eine Methode angegeben, welche die Bestimmung von Blei und Thorium in dem radioaktiven Mineral Monazit zum Gegenstand hat, ohne dazu größere Mineralmengen als etwa 1 g für jede Parallelbestimmung beider Elemente in einer Einwaage zu benötigen. Die möglichst genaue Ermittelung des Gehaltes an Blei, Thorium sowie Uran ist von grundsätzlicher Bedeutung für geologische Zeitmessungen nach der sog. „Bleimethode". Da der Urangehalt natürlicher Monazite stets äußerst gering ist, sind für die angenäherte Altersbestimmung in erster Linie die Blei- und Thoriumwerte wesentlich, während der Uranwert weniger ausschlaggebend ist. Die Bestimmungsmethode für Uran bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

Das Verfahren, eine Vereinigung von Makro- und Mikromethoden, wurde an „künstlichen Gemischen" bekannter Zusammensetzung ausgearbeitet und führte zu brauchbaren Ergebnissen. Angesichts der analytischen Schwierigkeiten erfordert es genaue Einhaltung der angegebenen Vorschriften und Vertrautheit mit der mikroanalytischen Technik.

Summary *(H).*

A method is given for the determination of lead and thorium in monazite, only 1 g. of mineral being required for the determination of both these elements in one weighed portion of material. It is of primary importance for measurements of geological time by the so-called "lead method" that the content of lead, thorium, and uranium should be determined with the greatest possible accuracy. Since the uranium content of monazites is always exceedingly small, the figures for lead and thorium are essential for the determination of the approximate age, whilst the figure for uranium is of less importance. The method for the determination of uranium is reserved for a subsequent paper.

The procedure given, which is a combination of the macro- and micromethods, has been worked out using artificial mixtures of known composition, and yields satisfactory results.

Résumé *(W).*

On indique une méthode qui a pour objet de déterminer le plomb et le thorium dans la monazite, minéral radio-actif, sans l'emploi de quantités supérieures à 1 gramme environ pour chaque essai parallèle des deux éléments. Le renseignement le plus précis quant à la teneur en plomb, thorium ainsi qu'en uranium, est d'une importance fondamentale pour les mesures du temps géologique d'après la méthode appelée „méthode au plomb". Comme la

teneur en uranium de la monazite est toujours extrêmement minime, les valeurs de plomb et de thorium sont donc essentielles pour la détermination la plus approchante de l'âge, alors que la valeur de l'uranium est moins importante. La méthode de détermination de l'uranium est réservée à un travail ultérieur.

Le procédé, union des macro- et micro-méthodes, fut élaboré pour des mélanges artificiels de combinaison connue et conduisit à des résultats utilisables. Par suite des difficultés analytiques, on exige une observation absolue des prescriptions données et une connaissance approfondie de la technique micro-analytique.

Aus dem Institute für Biochemische Technologie an der Technischen Hochschule in Wien.

Über eine Mikromethode zur potentiometrischen Formoltitration.

Von

A. Janke und **E. Mikschik.**

(Eingelangt am 31. Mai 1939.)

1. Allgemeines über die Formoltitration.

Die *Formoltitration*[1] dient bekanntlich zur Bestimmung des Aminostickstoffes der Aminosäuren und Peptide sowie des Stickstoffes der Ammonsalze auf indirektem Wege. Es handelt sich um die Ermittlung des sauren Anteiles dieser Stoffe, nachdem der basische durch Formol ausgeschaltet wurde.[2] Hierbei entstehen Methylenverbindungen, die *Schiff*[3] zum Teil isolierte und deren Zusammensetzung *Bergmann*[4] geklärt hat.

Die Formoltitration hat eine praktische Bedeutung erlangt in der Brauerei, in der Preßhefeindustrie, in der Enzymologie zur Bestimmung der Proteasenwirkung und neuerdings auch bei der Zuckerfabrikation zur Bestimmung des „schädlichen Aminostickstoffs" der Rüben.

In den meisten dieser Fälle finden sich die zu bestimmenden Verbindungen mit *organischen Säuren* vergesellschaftet vor, die zunächst abgesättigt werden müssen, was durch Titration bis zu einem p_H-Wert von 6,8 bis 7 (Lackmus oder Neutralrot) erreicht wird. Peptide jedoch sind bei dieser Wasserstoffionenkonzentration in wäßriger Lösung bereits in merklicher Menge als Anionen vorhanden, weshalb es in diesen Fällen besser ist, nur bis $p_H = 6$ zu titrieren. Nach Zusatz des Formols wird dann weiter Lauge zufließen gelassen, bis ein p_H-Wert von 9 bis 9,5 er-

[1] *H. Jessen-Hansen*, Die Formoltitration, in: Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden, herausg. v. *E. Abdèrhalden*. 2. Aufl., Abt. I, Teil 7, S. 245. Berlin u. Wien 1923.

[2] *S. P. L. Sörensen*, Biochem. Z. **7**, 45 (1908); C. R. Trav. Lab. Carlsberg **7**, 1 (1907).

[3] *H. Schiff*, Liebigs Ann. Chem. **319**, 59, 287 (1901); **325**, 348 (1902).

[4] *M. Bergmann, M. Jacobsohn* und *H. Schotte*, Z. physiol. Chem. **131**, 18 (1923).

reicht ist, bei welchem Punkt Phenolphthalein eine stark rote, Thymolphthalein eine kräftig blaue Farbe zeigt. Die Einhaltung eines derartig stark alkalischen Endpunktes ist nötig, da sonst die Reaktion zwischen Aminogruppe und Formol unvollständig verläuft, vielmehr bei einem Gleichgewicht stehen bleibt *(Sörensen,*[1] *Svehla*[2]*)*.

Da in den meisten Fällen die Probe eine Eigenfarbe zeigt, muß man sich zu deren Ausschaltung eines Komparators bedienen *(Walpole,*[3] *Lüers*[4]*)*.

Voraussetzung für die Durchführbarkeit der geschilderten Formoltitration ist die Abwesenheit von Säuren, deren Dissoziationskonstanten in dem durchlaufenden p_H-Bereich liegen, wie dies bei der Phosphorsäure und der Kohlensäure zutrifft. Sind Salze dieser Säuren zugegen, so müssen diese zunächst durch Fällung mittels Bariumchlorid-Bariumhydroxyd-Lösung entfernt werden; die hierzu nötige mehrstündige Absetzzeit läßt sich zufolge *Storck*[5] durch 15 Minuten langes intensives Schütteln auf $^1/_2$ Stunde abkürzen.

Sollen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nur die Aminosäuren zur Bestimmung gelangen, wie dies bei Bestimmung des „schädlichen Aminostickstoffes" der Fall ist, so müssen die ersteren entfernt werden, was sich zufolge *Riehm*[6] am leichtesten durch Schütteln mit Natriumpermutit erreichen läßt.

Ist schon die Ausführung der Formoltitration bei Proben mit Eigenfarbe, wie z. B. bei Malzwürzen, reichlich umständlich, so erfahren die Unannehmlichkeiten dann eine wesentliche Steigerung, wenn die Untersuchungsflüssigkeit eine deutliche *Trübung* aufweist, wie dies bei Rübenrohsäften der Fall ist. Will man in letzteren den schädlichen Stickstoff auf diesem Wege bestimmen, so muß zunächst eine Klärung durch Bleisulfatfällung ausgeführt werden.[7] Aus diesem Grunde haben *Janke, Holota, Mikschik* und *Sorgo*[7] den von *Riehm*[6] bereits angedeuteten Weg der *potentiometrischen Titration* betreten, und zwar unter Verwendung der *Glaselektrode*, wodurch sich eine ganz wesentliche Vereinfachung der Bestimmung ergibt.

2. Die Mikromethode mittels der Glaselektrode.

Die Weiterbildung der vorstehend erwähnten potentiometrischen Methode der Formoltitration unter Verwendung der Glaselektrode zu

[1] Siehe Fußnote 2, S. 176.
[2] *J. Svehla,* Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 331 (1923).
[3] *G. S. Walpole,* Biochemical J. **5**, 212 (1910).
[4] *H. Lüers,* Biochem. Z. **104**, 30 (1920).
[5] *G. Storck,* Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind., Techn. T., 88, 733 (1938).
[6] *H. Riehm,* Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind., Techn. T. **85**, 381 (1935).
[7] *A. Janke, J. Holota, E. Mikschik* und *F. Sorgo,* Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind., Techn. T. **89** (1939) (im Druck).

einem Mikroverfahren machte gewisse Änderungen in apparativer Hinsicht nötig. So kam an Stelle der beim Makroverfahren verwendeten Kugel-Tauchelektrode ein *Mikroglaselektrode-Titriergefäß* zur Anwendung, das sowohl als Titriergefäß als auch als Elektrode dient und in Abb. 1 dargestellt ist. Da das als Glasmembran ausgebildete Gefäß begreiflicherweise nur eine geringe mechanische Widerstandsfähigkeit aufweist, ist dasselbe mit einer Schutzhülle aus Pappe umgeben, wobei der Zwischenraum mit Watte ausgefüllt ist; ein Asphaltlackanstrich gewährt Schutz beim Auswaschen des Gefäßes. Die Glasmembran desselben, die aus einem Spezialglas von verhältnismäßig geringem elektrischen Widerstand hergestellt ist, weist auf der äußeren Seite einen Silberspiegel auf, der zur Stromableitung dient und zur Isolierung mit Asphaltlack überzogen wird. Mit Hilfe eines angeschmolzenen Kapillarglashebers kann über ein mit konz. Kaliumchlorid-Lösung gefülltes Zwischengefäß die leitende Verbindung zu einer Bezugselektrode hergestellt werden, als welche wir eine $^1/_{100}$n-HCl, KCl-Chinhydronelektrode verwenden.

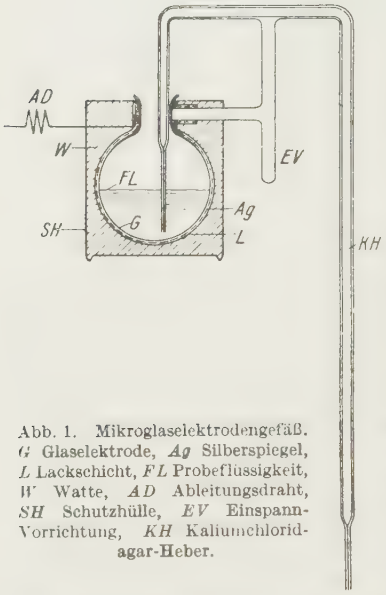

Abb. 1. Mikroglaselektrodengefäß. *G* Glaselektrode, *Ag* Silberspiegel, *L* Lackschicht, *FL* Probeflüssigkeit, *W* Watte, *AD* Ableitungsdraht, *SH* Schutzhülle, *EV* Einspann-Vorrichtung, *KH* Kaliumchlorid-agar-Heber.

Um eine gute Durchmischung der bloß in einer Menge von mindestens 0,1 ccm zur Verwendung gelangenden Probe mit der einfließenden Lauge zu gewährleisten, wird das Mikroelektrodengefäß in die verlängerte Spindel eines Lautsprecher-Magnet-Systems eingespannt, dessen Schwingungen das Titriergefäß in eine rüttelnde Bewegung versetzen.[1] Als Meßgerät für die Titrationsflüssigkeit, als welche $^1/_{10}$ n-Natronlauge Verwendung findet, dient eine *hahnlose Mikrobürette*, wie sie durch *Schwarz*[1] beschrieben wurde und von Haack[2] bezogen werden kann.

Von der Mikroglaselektrode muß zunächst unter Verwendung von Puffergemischen eine *Eichkurve* hergestellt werden, die zu jedem p_H-Wert die zugehörige elektromotorische Kraft abzulesen gestattet.

Die Ausführung der Bestimmung der Formoltitration mittels der Mikroglaselektrode gestaltet sich wie folgt.

In das in die Schüttelvorrichtung eingespannte Mikroelektrodengefäß werden 0,1 bis 0,3 ccm der Probe eingebracht, worauf man mit einigen Tropfen kohlensäurefreien Wassers nachspült, den Schüttelmechanismus

[1] *K. Schwarz*, Mikrochemie **13**, 1 (1933); **18**, 106, 309 (1935).
[2] Glasbläserei Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

in Gang setzt und die Kette an ein Röhrenvoltmeter anschaltet. Man läßt nun aus der hahnlosen Bürette, deren Spitze in die Probe eintaucht, soviel Lauge langsam zufließen, bis gemäß der Eichkurve das einem p_H von 7 entsprechende Potential erreicht ist. Dann erfolgt der Zusatz von Formol in einer Menge, die gleich ist jener der verwendeten Probe (0,1 bis 0,3 ccm), worauf man bis zu $p_H = 9$ weitertitriert. Die Anzahl der im p_H-Intervall von 7 bis 9 verbrauchten Kubikzentimeter Lauge abzüglich des Blindwertes für das verwendete Formol ergibt — mit 1,4 multipliziert — die gesuchten Milligramm Stickstoff. Die Mikroelektrode wird nach jeder Messung mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgespült und mit Wasser gefüllt aufbewahrt.

Mittels der vorstehend geschilderten Mikromethode der Formoltitration ist es uns gelungen, die Lokalisierung des „schädlichen Aminostickstoffes" in der Zuckerrübe zu ermitteln, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Zusammenfassung.

Es wird eine Mikromethode beschrieben, die eine potentiometrische Formoltitration unter Verwendung einer Glaselektrode mit bloß 0,1 ccm Probe auszuführen gestattet.

Summary *(H)*.

A micro-method is described which allows a potentiometric titration of formaldehyde to be carried out with only 0,1 ml. of the sample, using a glass electrode.

Résumé *(W)*.

L'auteur décrit une micro-méthode qui permet d'exécuter le titrage potentiométrique du formol en employant une électrode de verre avec 0,1 ccm d'essai seulement.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged, Ungarn. Vorstand: Prof. Dr. *Á. v. Kiss.*

Neue Daten zum Tüpfelnachweis einiger Ionen.

Von

E. A. Kocsis.

(Nach Versuchen von *E. Major*, *F. Németh* und *G. Nyiri.*)

(Eingelangt am 3. Juni 1939.)

Die nachfolgenden Tüpfelreaktionen wurden nach *F. Feigl*[1] ausgeführt. Die einzelnen Versuche wurden auf Filtrierpapier Nr. 589 Schleicher und Schüll vorgenommen, welches wir schon in früheren Versuchen mit gutem Erfolg verwendet hatten.[2] Die Tüpfelbilder erscheinen nämlich am lebhaftesten und zeigen die meisten Einzelheiten auf diesem Papier. Die Experimente bewerkstelligten wir mit einem Tropfen, d. h. mit etwa 0,025 ccm der die nachzuweisende Substanz enthaltenden Lösung in der Weise, daß wir das völlige Einsaugen des Tropfens auf dem Filtrierpapier abwarteten und dann auf den noch feuchten Fleck einen Tropfen des Reagens brachten. Die Ausbildung erfolgte in einigen Sekunden, die Bilder erschienen scharf.

Als Reagens verwendeten wir Benzopurpurin 4 B der I. G. Farbenindustrie A. G., Bromphenolblau (Nr. 8182) und Morin (Nr. 6098) von E. Merck, die beiden ersten in 0,2%igen Lösungen in Wasser, das dritte Reagens ebenfalls 0,2%ig in Alkohol gelöst.

Zum Vergleiche dienten die leeren Tüpfelbilder der Reagenzien in destilliertem Wasser. Im leeren Bilde von Benzopurpurin 4 B ist der innere Teil des Bildes lebhaft rot, während es am Rande in bräunliche Färbung übergeht. Die beiden Farben trennen sich nicht scharf, sondern fließen eher zusammen. Das leere Bild des Bromphenolblaus gibt einen violetten Fleck.

1. Nachweis des Silbers.

Das Silberion gibt mit Benzopurpurin 4 B einen gut abgegrenzten braunen Ring. Der mittlere Teil des Bildes ist ein roter Fleck, der an

[1] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig 1938.

[2] *E. A. Kocsis* und *G. Gelei*, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 202 (1937). — *E. A. Kocsis*, Mikrochemie **25**, 13 (1938).

das leere Bild des Benzopurpurins erinnert und von einem scharf begrenzten braunen Ring umgeben ist. Nach dem Eintrocknen verliert das Bild viel von seiner Lebhaftigkeit, auch die Schärfe des braunen Ringes läßt nach, es ist daher nicht ratsam, dieses Bild als Vergleichsobjekt aufzubewahren. Mit Hilfe der beschriebenen Reaktion können noch 0,03 mg Silber nachgewiesen werden. Andere Ionen geben die Reaktion nicht. Die Versuche wurden mit Silbernitrat ausgeführt.

2. Nachweis von Blei.

Blei gibt mit Bromphenolblau einen violettroten scharfen Ring. Das Bild besteht aus mehreren Farben. Der violette mittlere Teil ist von einem scharfen schmutziggelben Ring umgeben. Um den letzteren erscheint gut begrenzt der violettrote charakteristische Ring. Endlich wird das Bild von einem lebhaft blauen Ring umsäumt, dessen äußerer Rand, ohne eine scharfe Grenze zu bilden, in die Farbe des Papieres übergeht. Beim Eintrocknen verliert das Bild mit Ausnahme des charakteristischen Ringes viel von seiner Lebhaftigkeit, wodurch die rötlichviolette charakteristische Farbe noch auffallender wird. Das Bild kann daher zum Vergleich ziemlich lange aufbewahrt werden. Mit dieser Reaktion können noch 0,025 mg Blei nachgewiesen werden. Als Probelösung diente Bleinitrat.

Eine gewissermaßen ähnliche Reaktion zeigen mit demselben Reagens die Silber- und Kupferionen, doch geben diese zu verwaschene Bilder, als daß die Reaktion des Bleies mit seinem scharf erscheinenden Ringe sicher zu unterscheiden ist. Die Gegenwart von Silber und Kupfer stört die Reaktion.

3. Nachweis des Mercuroions.

Das Mercuroion bildet mit Benzopurpurin 4 B einen lebhaft rötlichvioletten, mit Bromphenolblau einen lebhaft rötlichbraunen Fleck. Das mit Benzopurpurin erhaltene Bild ist ein homogener Fleck, der mit Bromphenolblau erhaltene rötlichbraune charakteristische Fleck wird von einem hellblauen Ring umgeben, der an dem äußersten Rande mit der Farbe des Papieres ohne Übergang zusammenfließt. Die Bilder verlieren nach dem Eintrocknen wenig von ihrer Lebhaftigkeit und können daher als Vergleichsobjekte einige Wochen aufbewahrt werden. Mit Benzopurpurin 4 B sind noch 0,04 mg, mit Bromphenolblau 0,015 mg Mercuroionen gut nachweisbar. Andere Ionen zeigen diese Reaktion nicht. Als Probelösung diente Mercuronitrat.

4. Nachweis des Mercuriions.

Das Mercuriion bildet mit Benzopurpurin 4 B einen bläulichgrauen, scharf abgegrenzten Ring, mit Bromphenolblau einen ockergelben Fleck. Der innere Teil des mit ersterem Reagens erhaltenen Bildes ist ein violett-

roter Fleck, umrandet von dem für das Mercuriion charakteristischen blaugrauen Ring. Den mit Bromphenolblau erhaltenen ockergelben, das Mercuriion charakterisierenden Fleck umgibt ein hellblauer Ring, dessen äußerer Rand mit der Farbe des Papieres ohne Übergang verschmilzt. Die Bilder verlieren nach dem Eintrocknen sehr wenig von ihrer Lebhaftigkeit und können als Vergleichsobjekte einige Wochen aufbewahrt werden. Mit Benzopurpurin 4 B sind 0,025 mg, mit Bromphenolblau 0,02 mg Mercuriion noch gut nachweisbar. Andere Ionen geben diese Reaktion nicht. Als Probelösung wurde Mercurinitrat verwendet.

5. Nachweis des Urans.

Uranylionen geben mit Benzopurpurin 4 B einen hellbraunen, ziemlich gut umgrenzten Ring, während Bromphenolblau einen rötlichbraunen schärfer umgrenzten Ring bildet. Der innere Teil des mit ersterem erhaltenen Ringes zeigt eine an das leere Bild erinnernde lebhaft rote Farbe und ist von dem charakteristischen hellbraunen Ring umgeben. Das Innere des mit Bromphenolblau erhaltenen Bildes ist ein schmutziger, etwas rötlich getönter gelber Fleck. Um diesen Fleck ordnet sich in ziemlich scharfem Umriß der charakteristische rötlichbraune Ring, der von einem hellblauen Ring umgeben ist. Der hellblaue Ring geht an seinem äußeren Rande in die Farbe des Papieres über. Nach dem Eintrocknen verlieren die Bilder an Lebhaftigkeit, weshalb sie zum Aufbewahren ungeeignet sind. Mit Benzopurpurin 4 B können 0,035 mg, mit Bromphenolblau 0,025 mg Uran nachgewiesen werden. Andere Ionen zeigen diese Reaktionen nicht. Die Versuche wurden mit Uranylnitrat ausgeführt.

6. Nachweis von Aluminium.

Das Aluminiumion gibt mit Benzopurpurin 4 B einen lebhaft rötlichbraunen Fleck. Nach dem Eintrocknen zeigt das Bild keine Veränderung, kann daher als Testobjekt längere Zeit aufbewahrt werden. Mit dieser Reaktion können noch 0,005 mg Aluminium gut nachgewiesen werden. Andere Ionen weisen diese Reaktion nicht auf. Als Probelösung wurde Aluminiumsulfat verwendet.

7. Nachweis von Aluminium im filtrierten UV.-Lichte.

Nach *Fr. Goppelsroeder*[1] gibt Aluminium in neutralen oder essigsauren Medien mit Morin eine intensive, auch bei Tageslicht gut wahrnehmbare grüne Fluorescenz, die nach *E. Schantl*[2] als eine Eigenfluorescenz eines kolloidalen Morinsalzes anzusehen ist. Diese Reaktion von *Goppelsroeder*

[1] *Fr. Goppelsroeder*, Z. analyt. Chem. **7**, 195 (1868).
[2] *E. Schantl*, Mikrochemie **2**, 174 (1924).

wurde von *E. Eegriwe*[1] als Tüpfelreaktion ausgebildet, so daß man damit 0,005 γ Aluminium nachweisen konnte. Ein ähnliches Resultat erhielt *A. Kutzelnigg*.[2] Betreffs dieser Frage teilt *Heinze*[3] ein Verfahren mit, wonach er mit einer speziellen Beleuchtungsvorrichtung 0.025 γ Aluminium nachweisen konnte. Diese Reaktion haben wir überprüft und gefunden, daß, wenn man sie nicht als Tüpfelreaktion, sondern unmittelbar mit der Lösung ausführt, noch geringere Mengen als die oben angegebenen nachgewiesen werden können.

Wir führten diese Versuche in kleinen Proberöhrchen aus nichtfluorescierendem Glase aus. Zu 1 ccm der zu untersuchenden Lösung wurde ein Tropfen alkoholischer Morinlösung gegeben und dann mit einer *Haitinger*-Reichert-Uviollampe[4] durchleuchtet. Hierbei ist noch 0,001 γ Aluminium an der gut sichtbaren hellgrünen Fluorescenz feststellbar. In geringeren Konzentrationen wird die Erkennung unsicher. Dieser Nachweis ist nur im durchfallenden Licht so empfindlich, im auffallenden Licht ist das Ion erst in höheren Konzentrationen nachweisbar. Die Versuche müssen deshalb im durchfallenden Lichte ausgeführt werden. Als Testobjekt wurde Kaliumaluminiumsulfat benutzt, die störenden Umstände der Reaktion sind dieselben, wie sie bereits von früheren Autoren beschrieben worden sind.[5]

Wie zu ersehen, ist die von uns mitgeteilte Empfindlichkeit eine viel größere als die von früheren Autoren erreichte. Doch ist ein Nachweis von noch viel größerer Empfindlichkeit bekannt, welchen *E. Schantl*[6] in seiner Arbeit angegeben hat. Dieser Nachweis wurde im Institute von Prof. *F. Emich* in Graz mit einem Luminoskop von *M. Tswett* ausgeführt.[7] Es kann damit nach den Angaben des Autors 0,0001 γ Aluminium nachgewiesen werden. Dies wäre also eine zehnfach empfindlichere Methode als die unsere, doch halten wir unsere Mitteilung für wichtig, weil sie ihrerseits doch empfindlicher ist als die von *E. Eegriwe* und *A. Kutzelnigg* beschriebenen Tüpfelmethoden und weil im allgemeinen Gebrauch die Uviollampen mehr verbreitet sind als Luminoskope.

Von den hier erwähnten Reaktionen ist der Nachweis der Mercuro- und Mercuriionen besonders hervorzuheben, weil die beiden Ionenarten damit leicht zu unterscheiden sind. In einer meiner früheren Arbeiten

[1] *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **76**, 440 (1929).
[2] *A. Kutzelnigg*, Mikrochemie **9**, 360 (1931).
[3] *W. Böttger*, Qualitative Analyse. Leipzig 1925. S. 263.
[4] *M. Haitinger*, Pharmaz. Mh. **12**, 80 (1931); Mikrochemie **9**, 430 (1931); Min. u. Petrograph. Mitt. **45**, 463 (1934).
[5] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig 1938. S. 244.
[6] S. Fußnote 2, S. 182.
[7] *M. Tswett*, Z. physikal. Chem. **36**, 450 (1901).

habe ich bereits eine ähnliche Reaktion zur Unterscheidung mit Chromotropsäure als Reagens beschrieben,[1] aber die hier mitgeteilten Methoden sind etwa zwanzigmal empfindlicher. Sie sind aber auch in der Ausführung einfacher, weil sie mit solchen Reagenzien vorgenommen werden können, die im Laboratorium täglich gebraucht werden. Dies gilt auch für die anderen hier angegebenen Reaktionen, denn wenn man auch in der Literatur manche Reaktionen von größerer Empfindlichkeit findet, so ist deren Ausführung meistens recht umständlich.

Die obigen Reaktionen sind jedoch in sauren oder alkalischen Medien nicht ausführbar, denn die Reagenzien sind gegenüber Säuren und Alkalien derartig empfindlich, daß die Reaktionen in solchen Lösungen entweder gar nicht zustande kommen oder aber der Farbenwechsel des Indikators die Reaktion gänzlich verdeckt.

Wir versuchten auch, die entsprechenden Reaktionen mit Diaminblau, Orange II, Echtrot, Chikagoblau B, Azoblau, Neutralrot, Tartrazin O, Naphtholgelb S, Kongobraun G und R auszuführen, doch konnten wir keine nennenswerte Farbänderung beobachten.

Zusammenfassung.

Unter Heranziehung der Tüpfelanalyse sowie der Fluorescenz wurden Versuche angestellt, welche den Nachweis von Silber, Blei, Mercuro- und Mercuriverbindungen, Uran und Aluminium zum Gegenstand hatten. Als Reagenzien wurden dabei Benzopurpurin 4 B, Bromphenolblau und Morin verwendet. Es gelang, mit diesen Verfahren noch 0,03 mg Silber, 0,025 mg Blei, 0,015 mg Mercuroion, 0,02 mg Mercuriion, 0,025 mg Uran, 0,005 mg bzw. 0,001 γ Aluminium sicher nachzuweisen.

Summary *(H)*.

Experiments have been carried out for the detection of silver, lead, mercurous and mercuric compounds, uranium and aluminium, by means of spot tests and fluorescence phenomena, using benzopurpurin 4 B, bromphenol blue, and morin as reagents. The procedure given enables 0,03 mg. of silver, 0,025 mg. of lead, 0,015 mg. of mercurous ion, 0,02 mg. of mercuric ion, 0,025 mg. of uranium, and from 0,005 mg. to 0,001 γ of aluminium to be detected with certainty.

Résumé *(W)*.

On a utilisé, dans l'analyse à la touche et dans certains essais de flourescence, comme réactifs, le bleu de bromophénol, la morine et la benzopurpurine 4 B, pour l'identification des combinaisons de l'argent, du plomb, du mercure I et du mercure II, de l'uranium et de l'aluminium. On peut, par ce procédé, reconnaître encore 0,03 mg. d'argent 0,025 mg. de plomb, 0,015 mg. de mercure I, 0,02 mg. de mercure II, 0,025 mg. d'uranium, 0,005 mg. à 0,001 γ d'aluminium.

[1] S. Fußnote 2, S. 180: *E. A. Kocsis* und *G. Gelei*, a. a. O.

Aus der Chemischen Untersuchungsanstalt der Hansestadt Bremen.
Direktor: Dr.-Ing. *H. Drawe.*

Ein einfaches Filtergerät zum Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen auf dem Objektträger.

Von

H. Jurány.

(Eingelangt am 12. Juni 1939.)

Das in der qualitativen Mikroanalyse viel verwendete Auswaschen oder Abschleppen von Niederschlägen auf dem Objektträger setzt das Vorhandensein von schweren oder am Objektträger festhaftenden Niederschlägen voraus. Andernfalls muß man sich durch Absaugen mit glattgeschnittenen Filtrierpapierstreifen behelfen, wobei aber meist ein Teil des Niederschlages durch Anhaften am Papier verlorengeht. Solche Verluste lassen sich zwar durch Zentrifugieren vermeiden; doch muß man dann die Fällung im Zentrifugierröhrchen vornehmen und kann die Bildung von Kristallen nicht so gut verfolgen wie auf dem Objektträger unter dem Mikroskop.

Der Verfasser schlägt vor, diesen Nachteilen durch Verwendung des nachstehend beschriebenen zerlegbaren Filtergerätes abzuhelfen. Dieses arbeitet nach dem Prinzip der in der Makrochemie verwendeten Saugflasche, man kann mit ihm einen Niederschlag auf dem Objektträger beliebig oft auswaschen, das Filtrat gesondert entleeren und auch den in der Filtervorrichtung festgehaltenen Niederschlag mit Lösungsmitteln behandeln und ihn so für neue Reaktionen vorbereiten.

Der wichtigste Teil ist das Filterstäbchen (Abb. 1a, in der Längsrichtung etwas verkürzt dargestellt). Es besteht aus einem engen, etwa 2 cm langen Glasröhrchen mit dem inneren Durchmesser von 1,5 bis 2 mm, das an zwei Stellen durch Verdickung der Wände bedeutend verengt ist. Zwischen den Einschnürungen befindet sich eine etwa 0,5 mm dicke Asbestfilterschicht, die beiderseits durch Glasfrittekörner in ihrer Lage unbeweglich festgehalten wird.

Das Filterstäbchen ist durch einen dünnen Gummischlauch mit einer Art Filterkammer (Abb. 2) verbunden, die dem konischen Bauch der Makrosaugflasche entspricht und zur Aufnahme des Filtrates oder der

Waschflüssigkeit dient. Sie besteht aus einem einseitig ausgezogenen Glasrohr (Durchmesser etwa 8 mm) und trägt an ihrem nicht verjüngten Ende einen eingeschliffenen Absperrglashahn; ein daran befindliches Ansatzröhrchen ermöglicht den Anschluß an den zur Saugpumpe führenden Vakuumschlauch.

Der Gebrauch des beschriebenen Gerätes ist sehr einfach: Das oberhalb des Glashahnes befindliche Ansatzrohr wird — bei zunächst geschlossenem Hahn — mit dem zur Saugpumpe führenden Druckschlauch

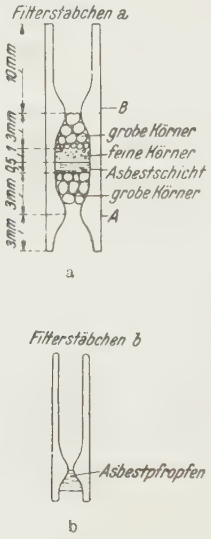

Abb. 1.

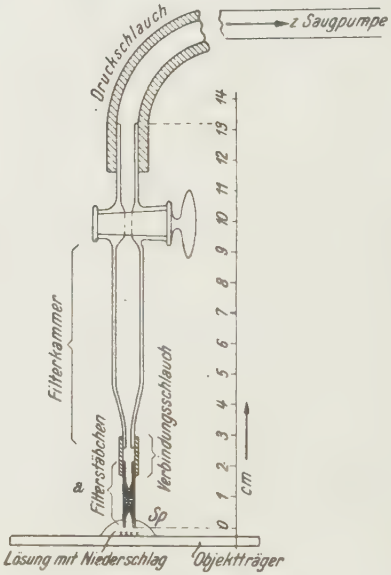

Abb. 2.

verbunden. Darauf wird die Saugpumpe in Gang gesetzt und die Spitze des Filterstäbchens (*Sp*) in den Lösung und Niederschlag enthaltenden Tropfen auf dem Objektträger oder in eine sonstige zu filtrierende Flüssigkeit getaucht. Der Hahn wird nun vorsichtig geöffnet, worauf das klare Filtrat bald in die erweiterte Filterkammer aufsteigt.

Je nach dem augenblicklichen Verwendungszweck kann man nun verschieden verfahren:

1. Soll das Filtrat weiterverwendet werden, so unterbricht man das Saugen durch Schließen des Hahnes, nimmt den Verbindungsschlauch von der Filterkammer und läßt das Filtrat auf einem anderen Objektträger ausfließen (nötigenfalls Nachhelfen durch leichtes Blasen).

2. Soll der Niederschlag auf dem Objektträger nur ausgewaschen werden, braucht man nur dafür zu sorgen, daß die dem Niederschlag zugefügte Waschflüssigkeit ständig erneuert wird. Die Waschflüssigkeit

wird dabei von der Saugpumpe aufgenommen. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Niederschläge, die am Objektträger festhaften.

3. Leichtbewegliche Niederschläge dagegen werden sich bald vor dem Asbestfilter festsetzen und sich so zunächst weiterer Einwirkung (z. B. Auflösen in Säuren) entziehen. Für solche Fälle sind Filterstäbchen mit nicht zu fest gestopftem Asbestpolster zu verwenden. Man saugt dann vorsichtig von dem lösenden Reagens so viel in das Filterstäbchen ein, daß der Niederschlag auf der Asbestschicht gerade bedeckt ist, läßt eine Weile einwirken und drückt die Flüssigkeit nach beendigtem Lösen vorsichtig durch Blasen am oberen Ansatzröhrchen aus dem Filterstäbchen auf den Objektträger zurück. Die dem Asbestfilter vorgelagerten Glaskörner verhindern dabei das Mitströmen von Asbestfasern und lassen nur die Lösung durchtreten.

Durch aufeinanderfolgendes Arbeiten nach 1, 2 oder 3 lassen sich so Filtrationen, Trennungen und Auswaschen rasch durchführen.

Für Niederschläge, die später geglüht werden sollen (z. B. bei der Identifizierung von Zink als *Rinnmanns* Grün), ist jedoch ein Filterstäbchen nach dem Muster des gebräuchlichen *Emich*schen Stäbchens mit einer einzigen Einschnürung (Abb. 1b) und einem davor gestopften Asbestpfropfen zu empfehlen. Nach Abnahme des Filterstäbchens läßt sich das Asbestpolster mitsamt dem ausgewaschenen Niederschlag leicht mit einer dünnen Platinnadel herausschieben.

Herstellung: Die Filterkammer mit Glashahn wird am besten vom Glasbläser hergestellt. Die Selbstanfertigung des Filterstäbchens ist sehr einfach und in etwa 10 Minuten ausführbar. Man verdickt ein dünnes Glasröhrchen (z. B. Schmelzpunktbestimmungsröhrchen) an einer Stelle (*A* in Abb. 1a) durch ständiges Drehen um die Längsachse über einem Sparflämmchen, bis das innere Lumen etwa 0,5 mm beträgt. In das Röhrchen schichtet man auf die trichterartige Verengung eine etwa 2 mm hohe Lage von zerkleinerten Glasfrittescherben[1] (Durchmesser etwa 0,5 bis 0,6 mm), darüber eine 0,5 mm dicke Schicht von feinfaserigem Asbest (mit dickem Platindraht stopfen), darüber wieder eine Schicht von zunächst sehr kleinen, später größeren Glasfrittekörnern. Die so erhaltene Füllung wird nun durch *leichten* Druck[2] mit dem Stopfdraht in ihrer Lage festgehalten und bei *B* wieder über der Mikroflamme erhitzt, bis die äußersten Körner ganz leicht an der Glaswandung angeschmolzen sind. Der Draht wird sodann herausgezogen. Der endgültige Abschluß erfolgt wieder durch Einfallenlassen der Glaswandung über der Mikroflamme. Es wird dadurch erreicht, daß die Glaskörner fest eingekeilt

[1] Zu beziehen von der Firma Schott u. Gen., Jena, unter der Bezeichnung „Glasfrittescherben G 3".

[2] Bei zu starkem Druck treten Spannungen im Glas auf, die — oft erst nach mehreren Stunden — zur Bildung von Sprüngen im Glas führen können.

aneinandergepackt sind und so verhindern, daß das Asbestfilter sich verschiebt oder durch die durchströmende Flüssigkeit auseinandergerissen wird. Das Filterstäbchen wird auf die in der Abbildung angegebenen Maße abgeschnitten, beiderseits rundgeschmolzen und mit einem dünnen Gummischlauch (Fahrradventilschlauch) mit der Filterkammer verbunden.

Das Gerät hat sich in den angewendeten Fällen gut bewährt.[1]

Zusammenfassung.

Es wird ein nach dem Prinzip der Makrosaugflasche arbeitendes Mikrofiltergerät beschrieben, mit dem Niederschläge auf dem Objektträger beliebig oft ausgewaschen werden können, das Filtrat gesondert aufgefangen und der Niederschlag für weitere Reaktionen vom Filter gelöst werden kann.

Summary *(H).*

A description is given of a micro-filtering apparatus, constructed on the principle of the macro suction filter-flask. By its use, a precipitate on the microscope slide can be washed as often as desired, the filtrate collected separately, and the precipitate dissolved off the filter for further examination.

Résumé *(W).*

L'auteur décrit un micro-filtre basé sur le même principe que l'erlenmeyer à filtrer au vide (macro-méthode) et qui peut être lavé sur un porte-objet quelconque. Le filtrat peut être recueilli et le précipité séparé du filtre en vue de réactions ultérieures.

[1] Da immerhin noch nicht viel Erfahrungen vorliegen, wäre der Verfasser für entsprechende Mitteilungen über die Eignung des Gerätes sehr dankbar.

Aus dem Biochemischen Institut der Technischen Hochschule, Graz.
Vorstand: Prof. Dr. *F. Fuhrmann.*

Beiträge zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen.

Von

J. Donau.

(Eingelangt am 15. Juni 1939.)

A. Über ein verbessertes Filter- und Fällungsschälchen.

Der Verfasser beschrieb vor einigen Jahren[1] ein aus dünner Platinfolie hergestelltes Filter, das aus zwei ineinandergepreßten perforierten Folienschälchen und einer Zwischenschicht von Platinschwamm als Filtermasse bestand. Verschiedene Umstände, wie die erforderliche Selbstherstellung, leichte Deformierbarkeit sowie die beim Pressen der Schälchen aus Folienscheibchen entstehenden unvermeidlichen Falten, standen einer weiteren Verbreitung des für mikrochemische Bestimmungen sonst durchaus verwendbaren Gerätes hindernd im Wege.

Der Verfasser hat daher unter Verzichtleistung auf das geringe Gewicht des Folienfilters (etwa 0,2 g) durch die Platinschmelze Heraeus (Hanau a. M.), für deren großes Entgegenkommen an dieser Stelle gedankt sei, Filterschälchen aus Platinblech herstellen lassen, die als Filtermasse gepreßten Platinschwamm enthielten. Das Gewicht dieser Schälchen samt dem dazugehörigen Fällungsschälchen (s. unten) beträgt rund 1 g. Sie sind vollkommen faltenlos und sehr formbeständig. Die Filtration geht infolge der ganz ebenen Unterseite noch klagloser vor sich als bei den leicht deformierbaren Folienschälchen. Desgleichen ist auch die Reinigung dieser Filter für ihr weiteres gutes Funktionieren gefahrloser. Das höhere Gewicht ist kein wesentlicher Nachteil, da die Abkühlung immer noch sehr rasch erfolgt und das Wägen der Schälchen auch auf der vom Verfasser gebauten modifizierten *Nernst*-Waage,[2] die keine große Belastungsfähigkeit aufweist, anstandslos erfolgen kann.

In der oben erwähnten Arbeit[1] wurde die Behandlung der Filter und das Arbeiten mit ihnen bereits beschrieben, doch sei das Wesentliche davon hier nochmals wiedergegeben.

---

[1] *J. Donau,* Mh. Chem. **60**, 131 (1932).
[2] *J. Donau,* Mikrochemie **13**, 156 (1933).

Der vollständige Filtrierapparat besteht aus dem Filtertrichter (einer oben erweiterten, mit Glasfritte versehenen stärkeren Kapillare), auf dessen glatte Endfläche das Filterschälchen beim Filtrieren aufgesetzt wird. Der Trichter ist in ein glockenförmiges Gefäß, das auf eine Mattscheibe aufgeschliffen ist, verschiebbar eingesetzt. Die Glocke besitzt außerdem noch einen seitlichen Rohransatz zum Ansaugen.[1]

Beim Arbeiten mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen (bis etwa 1 ccm) bedient man sich des „Fällungsschälchens", eines ganz flachen Platinblechschälchens, das einen um etwa 2 mm geringerem Durchmesser hat als das Filterschälchen. Es wird gleichfalls von der Firma Heraeus hergestellt und samt dem zugehörigen Deckelchen geliefert. Bei Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen wird die Fällung im weiter unten zu beschreibenden Hahnröhrchen vorgenommen. Die *Arbeitsweise* mit dem Schälchen ist die folgende:

Zunächst wird das Filterschälchen samt Fällungsschälchen und Deckel austariert. Man bedient sich hierbei einer der bekannten Mikrowaagen oder der vom Verfasser umgearbeiteten *Nernst*-Waage, an die die Schälchen angehängt werden. Liegt eine *feste* Probe vor, so wird sie unmittelbar in das Fällungsschälchen eingewogen. Flüssige Proben hingegen werden aus einem Wägefläschchen ausgewogen oder mittels einer Mikrobürette eingemessen. Das seinerzeit beschriebene Wägefläschchen[2] ermöglicht das Auswägen von Flüssigkeitsproben ohne Verdunstungsverluste. Feste Proben, die beim Lösen Gas entwickeln, werden ebenfalls im austarierten Wägefläschchen, das schief eingespannt wird, gelöst und aliquote Mengen der Lösung ausgewogen.

Das Auflösen der Substanz im Fällungsschälchen, das in das Filterschälchen gestellt wird, bewirkt man durch vorsichtiges Zutropfenlassen des Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Erwärmen. Nach erfolgter Lösung wird durch einen weiteren Tropfen eine bessere Verteilung der gelösten Substanz erzielt. Das Erwärmen kann z. B. auf einer Heizplatte mit eingesetztem Thermometer[3] geschehen. Zur gefahrlosen Übertragung werden die Schälchen mittels einer Pinzette oder eines Platinhäkchens an dem Drahtbügel des Filterschälchens angefaßt.

Nach der vorschriftsmäßigen Fällung wird das Filter auf den vorhin angeführten Trichter aufgesetzt und der Inhalt des Fällungsschälchens durch langsames Zutropfenlassen von Waschflüssigkeit zum Überfließen gebracht. Infolge der geringen Höhe des Schälchens läuft der größte Teil der Flüssigkeit von selbst ab, worauf durch weitere Zugabe von Waschflüssigkeit und Überfließenlassen der Niederschlag ausgewaschen

[1] Diese Apparatur wird von der Fa. P. Haack, Wien, IX., hergestellt; die Trichter liefert das Glaswerk Schott u. Gen., Jena.

[2] S. Fußnote 1, S. 189.

[3] *J. Donau*, Mh. Chem. **36**, 386 (1915).

wird. Ob dieser hierbei ganz oder nur teilweise ins Filterschälchen gelangt, ist belanglos.

Soll das Filtrat zu weiteren Bestimmungen dienen, muß es in einem austarierten Wägefläschchen aufgefangen und nach beendetem Waschen unter Verschluß gewogen werden. Andernfalls fängt man das Filtrat in einem kleinen graduierten Zylinderchen auf. Die Graduierung ist zur Beurteilung der Flüssigkeitsmenge erwünscht.

Um sich von der Vollständigkeit des Auswaschens zu überzeugen, kann man den Trichter samt dem Schälchen vorsichtig aus der Glocke herausziehen und mit einem Tropfen des Filtrats die Probe anstellen. Nach beendeter Filtration bewirkt man durch schwaches Ansaugen mit dem Mund an dem Rohrfortsatz der Glocke, daß der größte Teil der noch im Schälchen und im Trichter befindlichen Flüssigkeit ins Auffanggefäß gelangt. Nun wird der während der Filtration umgebogene Drahtbügel wieder aufgerichtet, das Schälchen auf dem Trichter mittels der Pinzette durch vorsichtiges Verschieben gelockert und abgehoben. Die Weiterverarbeitung des Niederschlages geschieht in der üblichen Weise. Es sei darauf hingewiesen, daß die Schälchen *nie frei*, sondern stets nur auf einer geeigneten Unterlage erhitzt werden dürfen. Als solche eignet sich besonders ein völlig ebenes Quarz- oder Porzellanscheibchen. Das Trocknen bei bestimmten Temperaturen kann im gewöhnlichen Trockenschrank oder in einem kleinen Aluminiumblock[1] mit eingesetztem Thermometer ausgeführt werden.

Die wesentlichen Vorteile der beschriebenen Arbeitsweise liegen vor allem in der Ausschaltung von Fehlerquellen, die bei der Benützung größerer Gefäße unvermeidlich sind. So ist die Benetzungsfläche der verwendeten Gefäße im vorliegenden Fall eine sehr geringe, wodurch es möglich wird, den Niederschlag mit einem Minimum an Waschflüssigkeit rein zu waschen. Das zu weiteren Bestimmungen benötigte Filtrat gelangt *auf kürzestem Wege* in das Auffanggefäß. Eine Weiterbehandlung des Niederschlages (z. B. Oxydation oder Reduktion) kann auf einfachste Art durch Einhängen der Schälchen in das geeignete Gas erfolgen. So wird bei der Antimonbestimmung der Trisulfidniederschlag durch Einhängen der Schälchen in Salpetersäuredämpfe in kurzer Zeit in Sb_2O_4 übergeführt und in dieser Form gewogen. Man benützt hierbei gewöhnliche Wägegläschen, an deren Deckel ein an der Innenseite befindlicher Glashaken angebracht ist, an dem die Schälchen aufgehängt werden.[2] Auf dem Boden des Gefäßes befindet sich die entsprechende Flüssigkeit.

Die Reinigung der Filter- und Fällungsschälchen erfolgt zunächst auf mechanischem Wege durch Entfernen der Hauptmenge des Nieder-

[1] S. Fußnote 3, S. 190.

[2] Bei der Fa. P. Haack, Wien IX, erhältlich.

schlages mittels eines Platindrahtes od. dgl., während die verbliebenen Reste durch Einlegen der Gefäße in geeignete Lösungsmittel oder durch Schmelzen mit einem Aufschlußmittel entfernt werden. Schließlich müssen die Schälchen auf dem Trichter gewaschen werden, bis beim Wägen Gewichtskonstanz erreicht wird.

Die Haltbarkeit der Filter ist unbegrenzt, sofern sie vor schwerer Deformation bewahrt bleiben. Etwa abgerissene Drahtbügel lassen sich leicht wieder anschweißen. Längeres Verweilen in warmer konzentrierter Schwefelsäure ist nicht ratsam, da das Platin, namentlich der Platinschwamm, hiervon merklich angegriffen wird.

B. Niederschlagsbehandlung im Hahnröhrchen.

Die vom Verfasser seinerzeit beschriebenen Fällungsröhrchen mit Kugelaufsatz[1] wiesen mehrere Mängel auf, die eine allgemeine Verwendung in Frage stellten. Das Arbeiten mit ihnen erforderte eine gewisse Geschicklichkeit und besondere Vorsicht bei der Verwendung gasförmiger Fällungsmittel, die einen leichten Überdruck im Rohr erzeugten und infolgedessen das Filtrieren erschwerten. Es wurde in der Folge versucht, jene Röhrchen durch andere Geräte zu ersetzen, deren Beschreibung und Handhabung nachstehend erfolgt:

Das neue Fällungsröhrchen besteht aus einem nach unten verjüngten Rohr aus Jenaer Glas mit *Hahnverschluß*.[2] Die Ausmaße richten sich nach den in Betracht kommenden Flüssigkeitsmengen. Man kann daher solche Hahngefäße nicht nur für mikroanalytische Zwecke, sondern bei entsprechender Dimensionierung auch beim Arbeiten mit größeren Mengen benützen.

Der Abflußhahn muß sorgsam eingeschliffen und die tunlichst große Bohrung glatt poliert sein, damit darin kein Niederschlag haften bleibt. Sicherheitshalber wird der Hahn zu beiden Seiten der Bohrung schwach eingefettet.

Um das Gefäß leicht in verschiedene Stellungen bringen zu können, wird es in einem Stativ mit Kugelgelenk festgehalten. Zur Anwendung der Hahnröhrchen kommt es vor allem in den Fällen, wo eine größere Flüssigkeitsmenge das Arbeiten mit den vorhin beschriebenen Fällungsschälchen unmöglich macht, ebenso auch dann, wenn beim Auflösen Gasentwicklung eintritt oder beim Fällen mit gasförmigen Reagenzien Verluste durch Verspritzen zu befürchten sind.

Feste Proben werden aus einem tarierten Wägegläschen in der Weise ausgewogen, daß man sie mittels eines mitaustarierten Löffelchens, das mit einer Pinzette angefaßt wird, in den unteren Teil des fast waagerecht gestellten Rohres bringt und den Löffel mit dem Wägegläschen zurückwägt.

[1] *J. Donau*, Mh. Chem. **36**, 383 (1915).

[2] Bezugsquelle Schott und Gen., Jena.

Flüssigkeiten kann man entweder einer Mikrobürette entnehmen oder auch aus einem Wägeflaschchen mittels des eingeschliffenen Tropfröhrchens in das aufrecht gestellte Gefäß zutropfen lassen. Um den eingewogenen festen Stoff in Lösung zu bringen, wird das Lösungsmittel mittels eines ausgezogenen Röhrchens mit hakenförmig umgebogenem Ende in das waagrecht eingespannte Rohr eingebracht. Ist Erwärmen erforderlich, so kann dies durch vorsichtiges „Umspülen" mit einer kleinen Flamme oder Erhitzen des schräg gestellten Röhrchens von unten her erfolgen. In gleicher Weise kann man das Erwärmen auch durch Einstellen des Röhrchens in einen Heiz- oder Trockenschrank mit Temperaturregelung bewerkstelligen.

Das *Fällen* des Niederschlages wird in der Weise vorgenommen, daß man das Reagens in der erforderlichen Menge mittels eines gewöhnlichen Tropfröhrchens mit Gummikappe in das aufrecht stehende Hahnrohr eintropft. Eine Durchmischung kann durch Drehen des Röhrchens zwischen den Fingern bewirkt werden. Beim Fällen mit *gasförmigen* Stoffen wird das Fällungsgefäß schräg gestellt und das Gas mittels eines ausgezogenen, am Ende hakenförmig umgebogenen Röhrchens eingeleitet. Nach erfolgter Fällung wird das Einleitungsrohr unter Fortdauer des Gasstromes herausgezogen und nach Vertikalstellung des Hahnrohres in dieses ab-, bzw. durchgespült.

Um nun den Niederschlag abzufiltrieren, wird das Fällungsgefäß mittels des Stativs so aufgestellt, daß das untere Ende etwa 1 cm oberhalb des vorhin beschriebenen Platinfilterschälchens zu stehen kommt. Dieses wird im vorliegenden Falle selbstverständlich ohne das Fällungsschälchen verwendet. Durch teilweises Öffnen des Hahnes wird ein tropfenweises Abfließen der Flüssigkeit und des größten Teiles des Niederschlages bewirkt, der nunmehr auf das Filter gelangt. Um den noch im Rohr befindlichen Rest zu entfernen, wird nach völligem Öffnen des Hahnes durch Zutropfenlassen von Waschflüssigkeit und Zuhilfenahme eines Federfähnchens das Rohr solange durchgespült, bis die ins Filter abfließenden Tropfen vollkommen klar erscheinen. Die Federfahne muß so beschaffen sein, daß sie durch die Hahnbohrung hindurch bis ans Ende des Rohres eingeführt werden kann. Auf diese Weise gelingt es leicht, den Niederschlag praktisch quantitativ auf das Filter zu bringen und dort weiter zu verarbeiten. Aus den zahlreichen vom Verfasser ausgeführten Einzelbestimmungen und Trennungen geht hervor, daß die vorstehend mitgeteilten Methoden zu mikrochemischen Bestimmungen sehr geeignet sind. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1] wurde gezeigt, daß das Hahnrohr auch zur Ausführung von mikroelektrolytischen Bestimmungen verwendbar ist.

[1] *J. Donau*, Mikrochemie **27**, 17 (1939).

Zusammenfassung.

Anstelle eines vor einigen Jahren beschriebenen leicht deformierbaren Mikrofilters aus Platinfolie wird ein aus Platinblech gepreßtes Filter mit Platinschwamm als Filtermasse angewendet. Als Fällungsgefäß dient beim Arbeiten mit kleinen Flüssigkeitsmengen ein sehr flaches Platinblechschälchen, das sich im Filterschälchen befindet und zusammen mit diesem austariert wird. Die Entleerung dieses Fällungsschälchens erfolgt infolge seiner geringen Höhe selbsttätig. Hat man es mit größeren Flüssigkeitsmengen zu tun, ebenso auch bei Anwendung von gasförmigen Fällungsmitteln, wird statt des Schälchens ein Hahnrohr von geeigneter Größe benützt, in welchem die Fällung vorgenommen wird. Die Filtration bewirkt man durch langsames Abtropfenlassen in das Platinfilterschälchen. Zur vollständigen Entfernung des Niederschlages aus dem Fällungsgefäß dient eine kleine Federfahne, die bis an das untere Ende des Röhrchens eingeführt werden kann.

Summary *(H)*.

A micro-filter constructed of sheet platinum, with spongy platinum as the filtering medium, is employed in place of the one previously described; this latter was made from platinum foil, and easily got out of shape. When working with small quantities of liquid a very shallow platinum capsule is used as a precipitation vessel; this is placed in the filter, and is tared with it. The emptying of this precipitation vessel takes place automatically owing to its shallowness. If larger amounts of liquid are involved, or if gaseous precipitants are being used, a small cylindrical tap funnel of corresponding size is employed in place of the capsule, and precipitation is carried out in this. The filtration is then accomplished by allowing the liquid to drop slowly into the platinum filter. A small trimmed feather is used to ensure the complete removal of all precipitate from the tap funnel and its stem.

Résumé *(W)*.

A la place d'un micro-filtre se déformant facilement, constitué par une feuille de platine, on emploie un filtre formé par de la mousse de platine comprimée. Comme récipient de précipitation, on se sert, lors du traitement de petites quantités de liquide, d'une petite capsule plate faite d'une feuille de platine se trouvant dans le filtre et qui est tarée avec lui.

La vidange de cette petite capsule se fait automatiquement à cause de sa faible hauteur. A-t-on affaire à de plus grandes quantités de liquide, de même qu'à l'emploi de moyens de précipitation gazeux, on se sert, à la place de la capsule, d'un entonnoir à robinet correspondant dans lequel la précipitation est exécutée. La filtration se poursuit grâce à l'écoulement, goutte à goutte, très lent, du liquide sur le filtre de platine. Pour débarrasser totalement le récipient des dernières traces du précipité, on emploie une petite plume qui peut être introduite jusqu'à l'extrémité inférieure du petit tube.

Aus dem *Wenner-Gren*schen Institut, Stockholm.

Ein Zusatzgerät zum Vermeiden des Übersaugens bei dem Mikro-Kjeldahlapparat von Parnas-Wagner.

Von

P. E. Lindahl.

(Eingelangt am 30. Juni 1939.)

In dem Mikro-Kjeldahlapparat von *Parnas-Wagner*[1] (1921) wird der Ammoniak durch einen Wasserdampfstrom aus der zu untersuchenden Probe ausgetrieben. Bei Unterbrechen des Wasserdampfstromes durch leichtes Abkühlen der Apparatur wird die Probe, wie immer nach abgeschlossener Destillation, in ein hierfür vorgesehenes „Zwischenrohr" übergesaugt. Wie jedermann weiß, der mit dieser sonst so ausgezeichneten Apparatur gearbeitet hat, kann dieses Übersaugen leicht unerwünschterweise während der Destillation durch zufälligen Luftzug im Arbeitsraum od. dgl. verursacht werden. Um dies zu vermeiden, wurde folgendes Zusatzgerät hergestellt.

Wie die Abb. 1 zeigt, besteht das Gerät aus einem U-förmig gebogenen Glasrohr *1*, das an beiden Enden mit Gummistöpseln verschlossen und an der einen Seite mit einem Abflußrohr *2* versehen ist, das etwa 1,5 cm über dem Boden des U-Rohres angeschmolzen ist. Der eine Schenkel des U-Rohres wird mit einem kurzen Glasrohr *3* und Gummischlauch mit Quetschhahn *4* direkt unten an das „Zwischenrohr" des Apparates von *Parnas-Wagner* ange-

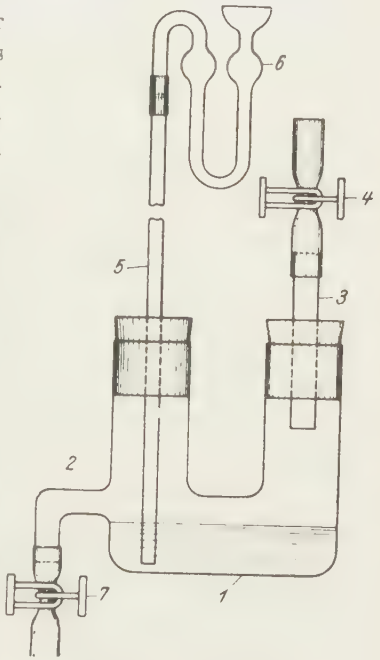

Abb. 1. 1/2 nat. Größe.

[1] *J. K. Parnas* und *R. Wagner*, Biochem. Z. **125**, 253 (1921); vgl. auch *J. K. Parnas*, Z. analyt. Chem. **114**, 263 (1938), ferner *R. Fresenius*, ebenda, 275.

schlossen. Das Rohr *3* mündet kurz unterhalb des Stöpsels. Ein zweites Rohr *5*, ein Steigrohr von etwa 100 cm Länge, reicht fast bis zum Boden des anderen Schenkels und ist mit einem S-förmig gebogenen Zweikugelrohr *6* zur Aufnahme einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure versehen. Das Abflußrohr *2* kann durch einen aufgesetzten Gummischlauch mit Hilfe eines Quetschhahnes *7* verschlossen werden.

Zum Gebrauch wird das U-Rohr mit soviel destilliertem Wasser gefüllt, daß die Wasseroberfläche den unteren Rand der Ansatzstelle des Abflußrohres erreicht. Während der Destillation soll Hahn *4* offen und Hahn *7* geschlossen sein. Solange Überdruck in der Apparatur besteht, wird die Flüssigkeit des U-Rohres in das Steigrohr hochgepreßt. Tritt Unterdruck ein, so wird Luft durch das Steigrohr eingesogen, wodurch das Übersaugen der Probe in das „Zwischenrohr" verhindert wird. Eventuelle Spuren von Ammoniak in der Luft werden in dem Kugelrohr aufgefangen.

Nach Beendigung der Destillation wird Hahn *4* geschlossen und das Übersaugen der untersuchten Probe in das „Zwischenrohr" erfolgt in der gewöhnlichen Weise Dieses Gefäß wird durch Öffnen von Hahn *4* und Hahn 7 entleert. Der gewünschte Wasserstand in dem U-Rohr erhält sich automatisch.

Zusammenfassung.

Es wird ein Zusatzgerät zu dem bekannten Mikro-Kjeldahlapparat von *J. K. Parnas* und *R. Wagner* beschrieben. Mit Hilfe dieses Gerätes, das einen Druckausgleich während der Wasserdampfdestillation ermöglicht, läßt sich das schädliche „Zurücksteigen" der Probeflüssigkeit *während* des Destillierens vermeiden.

Summary *(H)*.

An addition to the well-known micro Kjeldahl apparatus of *J. K. Parnas* and *R. Wagner* is described. By the use of this device, which effects an equalisation of pressure during the steam distillation, the objectionable "sucking back" of the test liquid during the distillation is entirely prevented.

Résumé *(W)*.

L'auteur décrit une pièce complémentaire à l'appareil micro-Kjeldahl bien connu de *J. K. Parnas* et *R. Wagner*. A l'aide de ce dispositif, qui rend possible, pendant la distillation à la vapeur d'eau, l'égalisation de pression, on évite le retour préjudiciable de la prise d'essai pendant la distillation.

Sammelreferate.

Aus dem Laboratorium für Hygiene, Craiova, Rumänien.

Einige Mikromethoden zur Bieruntersuchung.*, [1]

Von

Gh. Ghimicescu.

(Eingelangt am 4. Juli 1938.)

Die in der Folge mitgeteilten Mikromethoden für die Bieruntersuchung sind wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit den früher üblichen Mikromethoden vorzuziehen. Die Verfahren wurden von mir vielfach überprüft und mit Erfolg praktisch angewendet; sie haben sich auch bei der Mikroanalyse des Weines und Essigs[1] bewährt.

Die Methoden waren Gegenstand einer Veröffentlichung des „Congrès National de la Société des Médecins amis du vin de France" (in Béziers und Montpellier im Oktober 1934).

Kohlensäure.[2]

In einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt werden 10 ccm einer Lösung, die 20% Kalilauge und 10% Seignettesalz gelöst enthält, gebracht. Hierauf wird mit dem zu untersuchenden Bier möglichst rasch bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben gut durchgeschüttelt, damit die Kohlensäure von der alkalischen Lösung absorbiert wird.

Von dem Inhalt des Meßkolbens werden nun 2,2 ccm der Lösung in den mit *K* bezeichneten Ballon der Apparatur (Abb. 1)[3] gegeben und die Bestimmung folgendermaßen weiter durchgeführt:

In den Titrierkolben *T* werden 10 Tropfen einer 0,2%igen Phenolphthaleinlösung gebracht, worauf ein mäßiger Luftstrom durch die Apparatur geleitet wird. Nach einer Minute werden aus einer Bürette

* Diese Arbeit wurde noch der früheren Schriftleitung der „Mikrochemie" eingereicht, kann aber aus technischen Gründen erst jetzt zur Veröffentlichung gelangen.

[1] Vgl. *Gh. Ghimicescu*, Mikrochemie **23**, 217 (1937).

[2] *I. Claudatus*, La microanalyse élémentaire par voie humide. Jaşi 1937.

[3] Vgl. *I. Claudatus*, Mikrochemie **26**, 308 (1939), Abb. 1. — Anm. der Schriftleitung.

6 bis 8 ccm Barytlauge (Lösung II) in den Titrierkolben T zufließen gelassen, sodann durch den Trichter 10 ccm 20%ige Schwefelsäure in den Ballon K.

Der Ballon K wird nun mit direkter Flamme bis zum Sieden erhitzt, dann wird die Flamme entfernt und der Luftstrom im Laufe von 5 Minuten allmählich beschleunigt. Endlich wird — vermittels des Hahnes R_1 — Vakuum hergestellt. Dann wird wieder der Luftstrom wie früher durchgeleitet und der Inhalt des Kolbens T mit Salzsäure (Lösung I) bis zur schwachrosa Färbung titriert.

I. $^1/_{10}$ *n-Salzsäure* mit 3% $BaCl_2$. In einem Meßkolben von 500 ccm Inhalt werden 15 g Bariumchlorid in 200 ccm kohlensäurefreiem, warmem destillierten Wasser gelöst. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, werden 250 ccm $^1/_5$ n-Salzsäure zugegeben und der Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nun wird in der Kälte mit einer genau $^1/_{10}$ n-Natriumcarbonatlösung nach *Sörensen* titriert. Als Indikator verwendet man Methylrot. Es ist günstig, die Lösung auf genaue Zehntelnormalität einzustellen.

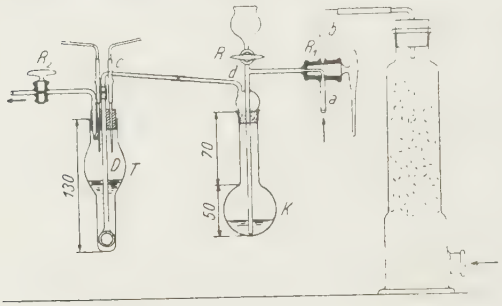

Abb. 1.

II. $^1/_{10}$ *n-Bariumhydroxydlösung mit* 1% $BaCl_2$. In einem 500-ccm-Meßkolben werden 8 g Bariumhydroxyd und 5 g Bariumchlorid in destilliertem Wasser gelöst. Nachdem dies erfolgt ist, wird bis zur Marke aufgefüllt und in die Flasche, die zur Bürette der Apparatur (Abb. 1) gehört, filtriert; nun wird die Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert und der Faktor bestimmt.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

Gramm CO_2 im Liter $= 0{,}55\ (2\ n_1 - n_2)$;

n_1 = Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-Bariumhydroxydlösung[1],

n_2 = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-Salzsäure.

Von dem oben erhaltenen Wert für den Kohlensäuregehalt des Bieres sind die Spuren Kohlensäure, die in der alkalischen Seignettesalzlösung enthalten sind, abzuziehen. Dieser Wert wird durch einen Blindversuch ermittelt, der unter denselben Bedingungen ausgeführt wird wie der Hauptversuch, nur wird statt Bier kohlensäurefreies Wasser verwendet. Der so erhaltene Wert wird zweckmäßig auf der die Seignettesalzlösung enthaltenden Flasche notiert.

[1] Hier und später wird bei der Aufstellung der Formeln für die Berechnung im allgemeinen von der — selbstverständlichen — Anführung der „Faktoren" der Titrierflüssigkeiten abgesehen.

Durch eine alkalimetrische Analyse wird der Wert der gebundenen Kohlensäure bestimmt und aus der Differenz der Gesamtkohlensäure und der gebundenen Kohlensäure die freie Kohlensäure berechnet.

Stickstoff.[1]

In einen Kolben K aus Jenaerglas von 50 ccm Inhalt[2] wird 1 ccm Bier eingemessen. Dann werden 2 Tropfen Perhydrol und 1 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt, worauf man über kleiner Flamme bis zur völligen Verkohlung erhitzt. Hierauf kühlt man den Kolben ab, gibt abermals 1 bis 2 Tropfen Perhydrol zu und erhitzt weiter, bis der Inhalt des Kolbens vollständig entfärbt ist. Es empfiehlt sich, von diesem Zeitpunkt ab noch ungefähr 10 Minuten weiterzukochen.

Zu dem abgekühlten Kolbeninhalt werden 10 ccm destilliertes Wasser hinzugefügt und der Kolben K an die Apparatur (Abb. 1) angeschlossen; gleichzeitig gibt man 2 bis 3 Tropfen Methylrot in den Titrierkolben T. Bei geöffneten Hähnen R_1 und R_2 wird nun ein kohlensäure- und ammoniakfreier Luftstrom durch die Apparatur geleitet.

Um Kohlendioxyd und Ammoniak aus der Luft zu entfernen, leitet man den Luftstrom durch zwei Türme, von welchen der erste mit Natronkalk, der zweite mit einer porösen Steinmasse, die mit Schwefelsäure getränkt ist, beschickt ist. Nun läßt man aus der Säurebürette 10 ccm $^1/_{100}$ n-Salzsäure in den Titrierkolben fließen; man füllt in den Kolben K durch den Hahn R 6 ccm 50%ige Natronlauge, schließt den Hahn R_1 und erwärmt den Kolben zum Sieden. Hierauf wird die Flamme entfernt und unter Öffnen des Hahnes R_1 5 Minuten lang ein kräftiger Luftstrom durch die Apparatur geleitet; dann wird Hahn R_1 geschlossen und so ein Vakuum erzeugt. Nach einer Minute öffnet man Hahn R_1 vorsichtig so weit, daß abermals ein schwacher Luftstrom durch die Apparatur streicht. Nun läßt man aus der Bürette $^1/_{50}$ n-Bariumhydroxydlösung bis zum Auftreten einer Orangefärbung zufließen, ein weiterer Tropfen färbt hierauf die Flüssigkeit gelb.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{100}$ n-Salzsäure = 0,14 mg N.

Ammoniak.[3]

In einen Kolben, der mit der Stickstoffbestimmungs-Apparatur (Abb. 1) verbunden werden kann, gibt man 5 bis 20 ccm Bier und 2 g Natriumpermutitfolien und rührt 5 Minuten lang. Nach dieser Zeit spült man den

[1] *M. Botezatu*, Bulletin International du vin (1935): „Microdosage de l'azote total dans les vins".

[2] Der Kolben muß zu der in Abb. 1 angegebenen Apparatur passen.

[3] *M. Botezatu*, Bull. International du vin (1935): „Microdosage de l'ammoniaque dans les vins."

Permutit von der Kolbenwand hinab und dekantiert zwei- bis dreimal mit 20 ccm destilliertem Wasser. Nach dem Dekantieren gibt man 5 ccm destilliertes Wasser zu und verbindet mit der Apparatur. Hierauf verfährt man weiter wie bei der Bestimmung der Eiweißsubstanzen angegeben.

Den gebrauchten Permutit regeneriert man durch Waschen mit destilliertem Wasser und mit 2%iger Salzsäure.

Nitrate.[1]

Zur Bestimmung der Nitrate werden auf dem Wasserbad 5 ccm Bier mit 0,2 g Knochenkohle erwärmt. Die Knochenkohle muß vor der Verwendung so lange mit destilliertem Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser keine Reaktion mit Diphenylaminreagens (III) mehr gibt.

Man fügt 0,5 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung und 2,5 ccm Eisessig hinzu, bringt alles in einen 25-ccm-Meßkolben und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf; nun wird durchgemischt und entweder einige Stunden lang stehen gelassen, bis die überstehende Lösung klar geworden ist, oder ein aliquoter Teil zentrifugiert. Von der klaren Lösung pipettiert man 1 ccm in eine Eprouvette mit eingeschliffenem Stopfen, fügt 4 ccm Diphenylaminreagens (III) hinzu, mischt durch und kühlt unter einem Wasserstrahl ab. Nach ungefähr einer Stunde wird die Lösung colorimetriert.

III. Diphenylaminreagens. In einen 500-ccm-Meßkolben gibt man 85 mg Diphenylaminum purissimum, 142,5 ccm nitratfreies Wasser und so viel konz. Schwefelsäure ($d = 1{,}84$, „puriss."), bis sich alles gelöst hat. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, füllt man mit konz. Schwefelsäure fast bis zur Marke auf, läßt abkühlen und fügt nun neuerlich Schwefelsäure genau bis zur Marke hinzu. Nach dem Durchmischen verwahrt man die Lösung in dunklen Flaschen.

Die Prüfung der verwendeten Schwefelsäure auf Reinheit wird so ausgeführt, daß man zu 10 ccm der Säure einige Kristalle Diphenylamin gibt; nach erfolgtem Durchmischen muß die Lösung einige Stunden farblos bleiben.

IV. Kaliumnitrat-Vergleichslösung. 0,1630 g Kalium nitricum purissimum, die bei 100° C getrocknet worden sind, werden in 1 l destilliertem Wasser gelöst. 1 ccm der Lösung enthält 0,1 mg NO_3.

Als Colorimeter kann entweder ein *Dubosq*-Apparat oder ein Colorimeter nach *Autenrieth* verwendet werden, doch ersetzt man in diesem Falle die Kaliumnitrat-Vergleichslösung durch einen fix eingestellten Etalon aus einer Lösung von „Echtblau-B-Merck" in Alkohol.

Mit gutem Erfolg kann auch ein photoelektrisches Colorimeter nach Dr *B. Lange* benützt werden. Bei diesem wird eine 1-ccm-Küvette mit

[1] *M. Botezatu*, Bull. International du vin (1935): „Microdosage d'azotates dans les vins."

Gelbfilter und Natrondampflicht verwendet. Um den Wert der Milligramme NO_3/Liter zu berechnen, multipliziert man die abgelesene Extinktion mit dem Faktor 5,88.

Asche.[1]

10 ccm Bier werden in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der erhaltene Rückstand wird vorsichtig verkohlt, nach Aufnehmen mit Wasser wird neuerlich eingedampft und bis zur Erlangung einer kohlefreien Asche geglüht.

Alkalität der Asche.[2]

Die auf obige Weise erhaltene Asche wird mit 2 bis 3 ccm Wasser aufgenommen, mit 10 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure versetzt, die Lösung quantitativ in das Titriergefäß *C* (Abb. 2, S. 202) gespült und in der üblichen Weise mit $^1/_{100}$ n-Lauge zurücktitriert.

Berechnung: g K_2CO_3/Liter $= (100 - a) \cdot 0{,}069$;

a = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{100}$ n-Lauge.

Trockenextrakt.[3]

50 ccm Bier werden durch Eindampfen mit Wasser von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Von dem Abdampfrückstand bestimmt man durch Auswägen eines genau bekannten Volumens das spezifische Gewicht. Der dafür ermittelte Wert ergibt nach Multiplikation mit dem Faktor 0,2585 den Gehalt des Bieres an Trockenextrakt.

Gesamtacidität.[4]

In das Gefäß *C* (Abb. 2) werden 1 ccm Bier und 10 ccm destilliertes Wasser gebracht und einige Tropfen Methylrot hinzugeben. Man fügt die Apparatur zusammen und läßt während einiger Minuten einen Strom kohlensäurefreier Luft durch die Lösung perlen. Hierauf läßt man aus einer Mikrobürette tropfenweise ungef. $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxyd-

[1] *C. Sumuleanu* und *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy 21, 390 (1934): „Microdosage de la cendre et de l'alcalinité de la cendre dans le vin."

[2] *C. Sumuleanu* und *Gh. Ghimicescu*, a. a. O.

[3] *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy 24, 88 (1938): „Sur le dosage de l'extrait sec du vin, du vinaigre et de la bière."

[4] *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy 21, 303 (1934): „Une microméthode pour le dosage de l'acidité totale du vin." — Nach dem „Codex Alimentarius Austriacus" wird die „Gesamtacidität" in Kubikzentimetern 1 n-Lauge ausgedrückt (Anm. der Schriftleitung).

lösung, die gegen eine $^1/_{100}$ n-Schwefelsäure eingestellt worden ist, bis zum Erscheinen einer zitronengelben Färbung zufließen. (Während der ganzen Operation muß der kohlensäurefreie Luftstrom durch die Apparatur streichen.)

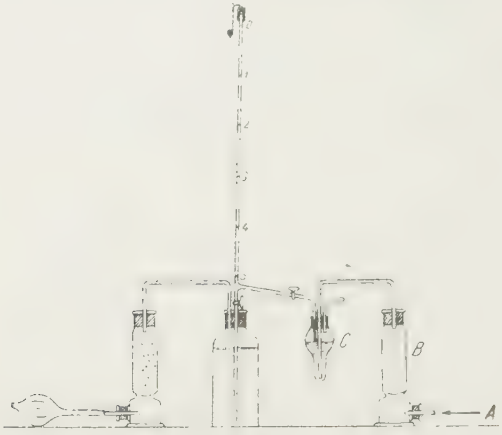

Abb. 2.

Berechnung: g H_2SO_4/Liter $= n \cdot f$, wobei

n = Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{100}$ n-Barytlauge, die bei der Titration verbraucht wurden;

f = Menge der Schwefelsäure in Milligramm, welcher 1 ccm der $^1/_{100}$ n-Barytlauge bei der Einstellung entsprochen hat.

Flüchtige Säuren.[1]

5 ccm Bier und hierauf 2 ccm 25%ige Schwefelsäure werden durch den Trichter *A* (Abb. 3) unter Nachspülen mit 3 ccm dest. Wasser in den Apparat gebracht. Hierauf heizt man den (nicht gezeichneten) Wasserdampferzeuger an, schließt jedoch den Hahn *B* und läßt den Wasserdampf in die Luft entweichen, bis alles Kohlendioxyd aus dem Wasser vertrieben ist. Durch Öffnen des Hahnes *B* bei gleichzeitigem Schließen des Hahnes *E* stellt man die Verbindung mit der Destillationsapparatur her und reguliert den Dampfstrom derart, daß der untere Teil des Kühlers nicht erwärmt wird. Man treibt 100 ccm Flüssigkeit über. Hierauf unterbricht man die Dampfzufuhr. Das durch das Abkühlen entstehende Vakuum saugt die Flüssigkeit aus dem Kolben in das Waschgefäß, worauf der Apparat für die nächste Bestimmung bereit ist.

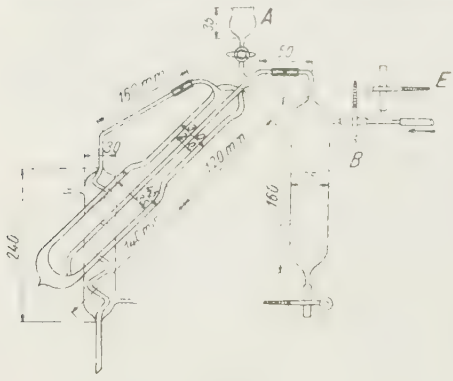

Abb. 3.

20 ccm des Destillats (entsprechend 1 ccm Bier) werden nach dem bei

[1] *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy **21**, 306 (1934): „Le microdosage des acides volatiles dans les vins." — Nach dem „Codex Alimentarius Austriacus" werden die „flüchtigen Säuren" als Essigsäure berechnet (Anm. der Schriftleitung).

der Bestimmung der Gesamtacidität angegebenen Verfahren mit $^1/_{100}$ n-Barytlauge titriert (Abb. 2).

Anderseits mißt man in ein 100-ccm-Becherglas 10 ccm 5%ige Kalilauge und 20 ccm des Destillats ein und mischt gründlich durch. Nach einigen Sekunden fügt man 10 ccm 25%ige Schwefelsäure und 5 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung dazu. (Der Titer der Jodlösung wird durch einen Blindversuch festgestellt, wobei man an Stelle des Destillats 20 ccm destilliertes Wasser zufügt.) Schließlich wird mit $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung aus einer Mikrobürette mit Teilung in Hundertstelkubikzentimeter (Abb. 2) bis zum Auftreten einer schwach gelben Färbung titriert; nun wird 1 ccm einer 1%igen Stärkelösung zugesetzt und bis zur völligen Entfärbung weitertitriert.

Zur Berechnung der Menge flüchtiger Säuren in einem Liter Bier wird nach folgender Formel vorgegangen:

$$g\,H_2SO_4 = n \cdot f - (n_1 - n_2) \cdot 0{,}49,$$

wobei:

n = Anzahl der bei der Titration verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung;

n_1 = Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung, welche im Blindversuch zum Titrieren von 5 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung verbraucht wurden;

n_2 = Zahl der Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, die nötig waren, um die von der schwefligen Säure nicht verbrauchte $^1/_{100}$ n-Jodlösung zu titrieren;

f = Menge der Schwefelsäure in Milligramm, welcher 1 ccm der $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung bei der Einstellung entsprochen hat (vgl. S. 202).

Die nichtflüchtige Säure[1]

ergibt sich aus der Differenz der Gesamtsäure und der flüchtigen Säuren.

Milchsäure.[2]

Man bringt 1 ccm Bier in ein gut gereinigtes Zentrifugengläschen und fügt zwei Tropfen Methylrot sowie 1 ccm destilliertes Wasser hinzu. Dann stumpft man zunächst mit gesättigter Bariumhydroxydlösung die Hauptmenge der Säure ab und gibt hierauf bis zum Umschlag in Zitronengelb $^1/_{10}$ n-Bariumhydroxydlösung zu, versetzt mit 0,5 ccm Bariumchloridlösung und bringt mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 3 ccm. Nach Zugabe von 7 ccm 96%igem Alkohol rührt man mit einem Glasstab um, den man mit 1 ccm des Alkohols abspült. Hierauf

[1] Siehe Fußnote 1, S. 202.

[2] *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy **21**, 315 (1934): „Une microméthode pour le dosage de l'acide lactique dans le vin."

läßt man 2 Stunden stehen und zentrifugiert dann mit 1300 bis 1400 Touren; man dekantiert die klare Lösung, welche Bariumlactat enthält, in eine Platinschale und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 3 ccm 80%igem Alkohol, wobei man mit einem Glasstab gut umrührt, den man jedesmal mit je 1 ccm 80%igem Alkohol abspült. Die durch Zentrifugieren erhaltenen klaren Lösungen verdampft man auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz, fügt 1 ccm Kaliumsulfatlösung hinzu und bringt zur Trockne. Das Schälchen wird mit aufgesetztem Deckel schwach geglüht, die verkohlte Masse mit etwas destilliertem Wasser aufgenommen und das Eindampfen und Glühen unter Zugabe von Perhydrol so lange wiederholt, bis man einen rein weißen Rückstand erhält. Dieser wird mit 15 ccm $^1/_{100}$ n-Schwefelsäure aufgenommen, auf dem Wasserbad einige Minuten erwärmt und hierauf quantitativ in das Titrationsgefäß gebracht. Die Titration erfolgt in gleicher Weise wie oben angegeben (vgl. Abb. 2).

$$\text{g Milchsäure im Liter} = 0{,}9 \cdot (a - b) - A \cdot f$$

0,9 = Menge der Milchsäure, die 1 ccm einer genau $^1/_{100}$ n-Barytlauge entspricht (Milligramm pro Kubikzentimeter bzw. Gramm pro Liter);
a = ccm $^1/_{100}$ n-Schwefelsäure;
b = ccm $^1/_{100}$ n-Barytlauge, die zum Zurücktitrieren verbraucht wurden;
A = die flüchtigen Säuren (g H_2SO_4 in einem Liter Bier);
f = 1,836 (= Faktor zur Umrechnung der Schwefelsäure in Milchsäure).

Glycerin.[1]

Die Methode beruht auf der Oxydation des Glycerins mit gesättigtem Bromwasser und der colorimetrischen Bestimmung mit Hilfe einer Lösung von Brenzcatechin. Man erhält eine sehr beständige Violettfärbung, aus deren Intensität der ursprüngliche Gehalt des Bieres an Glycerin durch Vergleich gegen eine Standardlösung ermittelt werden kann.

1 ccm Bier wird in ein kleines Porzellanschälchen gebracht, worauf man 4 ccm destilliertes Wasser und 0,5 g Calciumoxyd zusetzt und eindampft, bis der Inhalt der Schale die Konsistenz von weichem Fleisch angenommen hat.

Der noch feuchte Rückstand wird mit 5 ccm 96%igem Alkohol behandelt und die klare Flüssigkeit in ein Zentrifugengläschen dekantiert. Diese Operation wiederholt man noch einmal und zentrifugiert. Die klare Lösung verdampft man in einer Porzellanschale und nimmt hierauf den Inhalt der Schale mit 4 ccm absolutem Alkohol auf, bringt ihn in ein Zentrifugenröhrchen und spült die Schale noch zweimal mit 2 ccm einer Alkohol-Äther-Mischung (2 Vol. absol. Alkohol + 3 Vol. absol. Äther)

[1] *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy 21, 346 (1934): „Une nouvelle microméthode pour le dosage de la glycérine dans les vins".

aus. Die Lösung im Zentrifugenröhrchen versetzt man mit 6 ccm wasserfreiem Äther, mischt gut durch, läßt absitzen und zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit, welche das Glycerin enthält, wird auf dem Wasserbad sorgfältig vom Alkohol befreit und der Inhalt der Schale mit 1 ccm Wasser versetzt. Hierauf fügt man 5 ccm gesättigtes Bromwasser hinzu, schwenkt gut um und bringt die Lösung in ein Kugelröhrchen. Die Schale wird noch zweimal mit je 2 ccm gesättigtem Bromwasser nachgespült, das Röhrchen zugeschmolzen und 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Der Inhalt des Röhrchens wird quantitativ in einen 20-ccm-Meßkolben gespült, in dem sich ungefähr 1 g Zinkstaub befindet; dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und so lange durchgeschüttelt, bis die Farbe des Bromwassers vollständig verschwunden ist. Man filtriert, bringt 1 ccm des klaren, farblosen Filtrats in ein Kugelrohr, fügt 1 ccm einer wäßrigen, frisch bereiteten 5%igen Lösung von Brenzcatechin hinzu und versetzt unter guter Kühlung mit 10 ccm sehr reiner Schwefelsäure (d = 1,84); nun wird gut durchgeschüttelt, das Röhrchen zugeschmolzen und genau 5 Minuten auf einem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man das Röhrchen und bringt den Inhalt in einen 20-ccm-Meßkolben, indem man mit konz. Schwefelsäure nachspült. Man füllt schließlich mit konz. Schwefelsäure bis zur Marke auf und colorimetriert die violette Lösung nach 10 bis 15 Minuten gegen eine Standardlösung.

Die Standardlösung bereitet man sich, indem man eine genau bekannte Menge Glycerin in der gleichen Weise behandelt.

Das photoelektrische Colorimeter von Dr. *B. Lange* hat auch hier den Vorteil der größeren Bequemlichkeit und Objektivität, denn es gestattet nach einmaliger Eichung mit bekannten Mengen Glycerin, direkt aus der Extinction, multipliziert mit einem Faktor, die vorhandene Glycerinmenge zu bestimmen.

Maltose.[1]

2,5 ccm Bier werden mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge genau neutralisiert und auf zwei Drittel des Volumens eingedampft. Hierauf bringt man die Flüssigkeit in einen Meßkolben von 20 ccm Inhalt und fügt 0,5 ccm $^1/_2$ n-Essigsäure und 2 ccm einer Lösung von basischem Bleiacetat hinzu. Man läßt den Niederschlag absitzen und fällt das überschüssige Blei mit gesättigter Natriumsulfatlösung. Nach 3- bis 4stündigem Stehen wird aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert.

4 ccm des klaren, farblosen Filtrats bringt man in ein Zentrifugenröhrchen, fügt 4 ccm *Fehling*sche Lösung „a" und 4 ccm *Fehling*sche Lösung „b" hinzu, mischt gut durch und bringt 3 Minuten in ein kochendes Wasserbad. Nach dem Erkalten wird zentrifugiert, der Niederschlag

[1] *Gh. Ghimicescu*, Microdosage des sucres dans le vin. Mikrochemie 22, 201 (1937).

zweimal mit je 3 ccm siedend heißem destillierten Wasser gewaschen und hierauf 5 ccm Ferrisalzlösung zugesetzt. Man titriert mit $^1/_{25}$ n-Permanganatlösung.

Fehlingsche Lösungen: „a". Man löst 40 g Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) in 1 Liter destilliertem Wasser.

„b". Man löst 200 g Seignettesalz und 150 g Natriumhydroxyd in 1 Liter destilliertem Wasser.

Man bewahrt die beiden Lösungen in getrennten Flaschen auf und mischt sie erst im Augenblick des Gebrauches.

Ferrisalzlösung: 50 g Ferrisulfat oder auch 60 g Ferriammoniumsulfat und 200 g Schwefelsäure ($d = 1{,}84$) werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.

$$\text{g Maltose im Liter} = n \cdot f \cdot 4{,}22,$$

wobei:

n = ccm $^1/_{25}$ n-Permanganatlösung;

f = Faktor der $^1/_{25}$ n-Permanganatlösung.

Dextrine.[1]

Man bringt 5 ccm klares, wie vorstehend gereinigtes Bier in einen Meßkolben von 20 ccm Inhalt, fügt 1,5 ccm Salzsäure hinzu und stellt den Meßkolben 2 Stunden lang in kochendes Wasser. Die verdampfte Flüssigkeit wird durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt. Nach dieser Zeit wird abgekühlt, neutralisiert und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Man verfährt weiter, wie oben bei der Maltosebestimmung beschrieben wurde.

$$\text{g Dextrine im Liter} = (n \cdot f \cdot 4{,}9832 - a \cdot 1{,}0528) \cdot 0{,}9,$$

wobei:

n = ccm $^1/_{25}$ n-Permanganatlösung;

f = Faktor der $^1/_{25}$ n-Permanganatlösung;

a = g Maltose im Liter.

Chloride.[2]

Man bringt in einen 20-ccm-Meßkolben 0,5 g Tierkohle, füllt mit Bier bis zur Marke auf und läßt unter öfterem Durchschütteln 2 bis 3 Stunden stehen; dann filtriert man durch ein trockenes Filter und bringt 10 ccm des klaren, farblosen Filtrats in ein Zentrifugenröhrchen. Nun setzt man 1 ccm 5%ige Salpetersäure und 0,5 ccm einer 1%igen Lösung von Nitroprussidnatrium hinzu und titriert hierauf mit einer $^1/_{100}$ n-Mercurinitratlösung bis zu einer schwachen, bleibenden Trübung.

[1] Siehe Fußnote 1, S. 205.

[2] *C. Sumuleanu* und *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy **23**, 192 (1937): „Microdosage du chlore dans les vins." — Vgl. *E. Votocek*, Chem.-Ztg. **42**, 257, 271, 317 (1918).

In einem Blindversuch bestimmt man die Menge Mercurinitrat, die 10 ccm destilliertes Wasser verbrauchen. 1 ccm einer genau $^1/_{100}$ n-Mercurinitratlösung entspricht 0,3546 mg Chlor.

^{1} $_{100}$ *n-Mercurinitratlösung:* Man wägt 1,083 g rotes Quecksilberoxyd ab, das man in einen Meßkolben von 1 l Inhalt bringt, setzt 10 ccm Salpetersäure (d = 1,40) zu, schüttelt bis zur vollständigen Auflösung und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf. Diese Lösung muß alle 2 Wochen durch Titration mit einer ^{1} $_{100}$ n-Natriumchloridlösung in der angegebenen Weise überprüft werden.

Sulfate.[1]

A. Bestimmung der gesamten Sulfate.

20 ccm Bier, das, wenn es reich an Calcium ist, vorher durch Oxalatfällung davon befreit wurde, werden unter Zugabe von 2 ccm konzentrierter Salzsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Auf diese Weise wird die schwefelige Säure entfernt. Hierauf macht man mit 30%iger Natronlauge alkalisch, dampft neuerlich ein und glüht schwach. Diese Operation wird unter Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd so lange wiederholt, bis sich ein rein weißer Rückstand ergibt; dann wird der Rückstand dreimal mit je 3 ccm kochendem Wasser ausgezogen; die erhaltenen Lösungen werden in einen 10-ccm-Meßkolben filtriert, worauf mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. 5 ccm des Filtrats bringt man in ein Zentrifugenrohrchen, setzt 5 ccm Benzidinreagens, 0,5 ccm einer Lösung von 2,4-Dinitrophenol, dann tropfenweise Salzsäure (1 : 4) bis zur Entfarbung und hierauf noch einen Überschuß von 0,5 ccm zu. Sodann läßt man 45 Minuten stehen und zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit je 4 ccm einer Benzidinsulfatlösung (bereitet durch Verdünnen einer gesättigten Benzidinsulfatlösung auf das Doppelte) so lange gewaschen, bis Kongopapier nicht mehr blau gefärbt wird. Man fügt hierauf 4 ccm kochendes Wasser zu und titriert in der Hitze mit $^1/_{50}$ n-Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein.

$$\text{mg } K_2SO_4 \text{ im Liter} = \text{ccm } {}^1/_{50} \text{ n-NaOH} \cdot 1{,}73 \cdot 100.$$

Benzidinreagens: Man gibt in eine Reibschale 2 g Benzidin, die man mit 5 ccm Wasser verreibt; man bringt das Ganze in einen Meßkolben von 1 l Inhalt und spült mit destilliertem Wasser nach. Man fügt 2,5 ccm Salzsäure (d = 1,19) zu, schüttelt bis zur vollständigen Lösung und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf.

Wäßrige Lösung von 2,4-Dinitrophenol: 0,05%ig.

B. Bestimmung der anorganischen Sulfate.

20 ccm Bier werden in einer Porzellanschale unter Zugabe von 0,5 g Tierkohle auf ein Volumen von 4 bis 5 ccm eingedampft. Hierauf setzt man 30%ige Natronlauge zu, bis die Lösung schwach alkalisch reagiert,

[1] *C. Sumuleanu* und *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy **23**, 187 (1937): „Microdosages des sulfates dans les vins."

bringt neuerlich auf ein kleines Volumen, filtriert in einen 10-ccm-Meßkolben und verfährt weiter wie bei der Bestimmung der Gesamtsulfate.

C. Organische Sulfate.

Diese werden aus der Differenz der gesamten Sulfate und der anorganischen Sulfate berechnet.

Phosphate.[1]

A. Bestimmung der gesamten Phosphate.

10 ccm Bier werden in einer Platinschale so lange mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumnitrat versetzt, bis Lackmuspapier schwach blau gefärbt wird; dann wird zur Trockne verdampft und geglüht, bis man eine vollkommen weiße Asche erhält; hierauf werden einige Kubikzentimeter kochendes Wasser und ein Tropfen Phenolphthalein zugesetzt, worauf man mit 10%iger Essigsäure ansäuert. Man filtriert in einen 20-ccm-Meßkolben, füllt zur Marke auf und bringt 5 ccm dieser Lösung in ein Zentrifugengläschen; nun versetzt man mit 5 ccm gesättigter Uranylacetatlösung und rührt mit einem Glasstab gut um, den man sodann mit 2 ccm Reagens abspült. Nach 15 Minuten Stehen wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag zweimal mit je 3 ccm 96%igem Alkohol gewaschen. Dann wird er in 1 ccm 10%iger Schwefelsäure gelöst und die Lösung in einen 100-ccm-Meßkolben gebracht. Man fügt 5 ccm einer 20%igen Kaliumferrocyanidlösung zu, füllt auf 100 ccm auf und colorimetriert.

B. Bestimmung der anorganischen Phosphate.

5 ccm mit Tierkohle entfärbten Bieres bringt man in ein Zentrifugengläschen, fügt 1 ccm 1%ige Essigsäure und 5 ccm Uranylacetatlösung hinzu und verfährt wie oben angegeben.

C. Organische Phosphate.

Diese berechnen sich aus der Differenz des Gesamtphosphats und der anorganischen Phosphate.

Borsäure.[2]

Zu 50 ccm Bier, die man in eine Platinschale gebracht hat, setzt man 6 Tropfen einer 3%igen Azolitminlösung und hierauf Natriumcarbonatlösung bis zum Farbumschlag. Sodann verdampft man zur

[1] *C. Sumuleanu* und *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy **23**, 182 (1937): „Une nouvelle microméthode colorimétrique pour le dosage des phosphates dans les vins."

[2] *C. Sumuleanu* und *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Iassy **21**, 361 (1934): „Une nouvelle microméthode pour le dosage de l'acide borique dans les vins."

Trockne und glüht vorsichtig bis zur Entfernung der Kohle. Den Rückstand bringt man in den Destillationskolben *a* (Abb. 4), spült die Schale zweimal mit je 5 ccm absolutem, acetonfreiem Methylalkohol aus, fügt noch 10 ccm Methylalkohol zu und bringt in den Kolben etwas Bimsstein. Hierauf stellt man die Destillationsapparatur zusammen und läßt durch den Trichter *b* tropfenweise, unter ständigem Umschütteln, 5 ccm konz. Schwefelsäure zufließen, wobei das Kühlerende in die in *C* vorgelegten 15 ccm gesättigter Bariumhydroxydlösung eintauchen muß. Nachdem die gesamte Schwefelsäure zugefügt ist, wird die Destillation durch Erwärmen mit einer kleinen Flamme solange fortgesetzt, bis weiße Dämpfe von Schwefelsäure auftreten. Hierauf läßt man erkalten, fügt neuerlich 5 ccm absoluten, acetonfreien Methylalkohol zu und destilliert wieder. Dies wird noch zweimal wiederholt. Nach Beendigung dieser Operationen säuert man mit 1 bis 1,5 ccm 10%iger Salzsäure an und fügt noch fünf Tropfen Phenolphthaleinlösung zu. Mit Hilfe des Titrationsapparates (Abb. 2) wird unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft der Überschuß von Salzsäure mit Bariumhydroxydlösung neutralisiert, bis die Rosafärbung 5 Minuten bestehen bleibt. Hierauf fügt man 5 ccm doppelt destilliertes Glycerin hinzu und titriert mit einer $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung, bis die Rosafärbung 5 Minuten bestehen bleibt; die Lösung wird in der Weise eingestellt, daß man eine gewogene Menge reiner Borsäure den gleichen Operationen unterwirft, wie sie oben angegeben sind. Es ist erforderlich, mit den verwendeten Reagenzien einen Blindversuch anzustellen und einen gegebenenfalls auftretenden Blindwert bei der Bestimmung der Borsäure in Rechnung zu stellen.

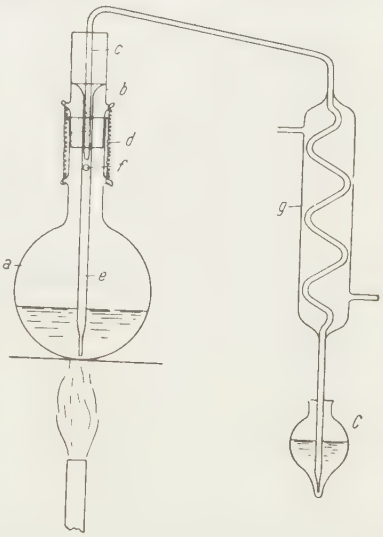

Abb. 4.

Gesamte schwefelige Säure.[1]

2 ccm sirupöse Phosphorsäure werden in den Destillationskolben *A* (Abb. 5) gebracht (Platintetraeder), der Apparat zusammengestellt und im Vorlagegefäß 10 ccm 5%ige Kalilauge vorgelegt. Mit Hilfe der Wasserstrahl-

[1] *C. Sumuleanu* und *Gh. Ghimicescu*, Ann. sci. de l'Université de Jassy 21, 377 (1934): „Une nouvelle microméthode pour le dosage de l'acide sulfureux total du vin, applicable à tous les vins."

pumpe und des Kippschen Apparates füllt man die Apparatur mit reinem Wasserstoff und läßt auch während der ganzen Destillation Wasserstoff durch die Apparatur streichen. In die nun mit Wasserstoff gefüllte Apparatur bringt man unter sorgfältigstem Luftabschluß 5 ccm Bier. Hierauf erwärmt man den Destillationskolben unmittelbar mit einem Brenner und destilliert so lange, bis der Rückstand im Kolben sirupös geworden ist; dann läßt man im Wasserstoffstrom erkalten.

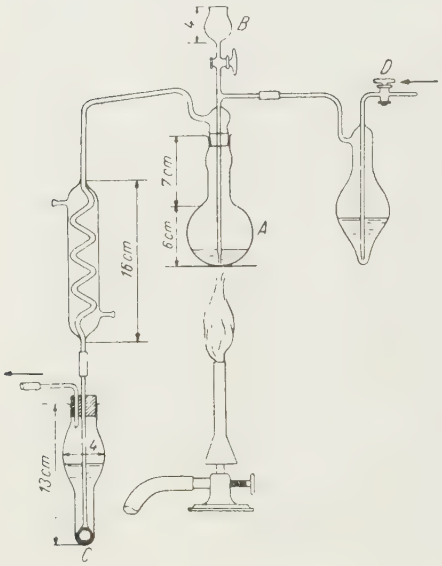

Abb. 5.

Der Inhalt der Vorlage wird unter ausreichendem Nachspülen mit destilliertem Wasser in einen Titrierkolben, in welchem sich 10 ccm 25%ige Schwefelsäure und 5 ccm $^1/_{50}$ n-Jodlösung befinden, gebracht und mit $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Berechnung erfolgt in der üblichen Weise.

Freie schwefelige Säure.[1]

In den Kolben *K* (Abb. 1) bringt man 2 ccm sirupöse Phosphorsäure und einen Platintetraeder, in das Gefäß *T* 10 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd und ein bis zwei Tropfen Methylrot und neutralisiert gegebenenfalls mit $^1/_{50}$ n-Natronlauge. Hierauf läßt man durch geeignete Bedienung der Hähne einen Kohlendioxydstrom durch die Apparatur streichen, den man so reguliert, daß im Inneren der Apparatur ein kleiner Unterdruck entsteht. Durch den Hahn *R* läßt man 10 bis 20 ccm Bier einfließen, ohne daß Luft in den Apparat dringt. Nun läßt man unter Kontrolle mit einer Stoppuhr 10 Minuten lang Kohlendioxyd durch den Apparat streichen. Hierauf verdrängt man das Kohlendioxyd durch kohlensäurefreie Luft aus dem Apparat und aus dem Vorlagegefäß und titriert die entstandene Schwefelsäure, nachdem man durch geeignetes Ausspülen auch jene Mengen SO_2 gewonnen hat, die sich an der inneren Oberfläche des Verteilungsrohres *D* kondensiert haben und dort durch den Luftstrom oxydiert worden sind.

1 ccm $^1/_{50}$ n-Natronlauge entspricht 0,64 mg SO_2.

[1] *C. Sumuleanu, M. Botezatu* und *T. Nicolau*, Ann. sci. de l'Université de Iassy **23** (1937): „Une nouvelle microméthode pour le dosage de l'acide sulfureux libre du vin, applicable à tous les vins."

From the Forschungslaboratorium der chemisch-pharmazeutischen Fabrik Dr. Leo Egger & J. Egger, Budapest. Director Ing. *J. Erdös*.

Organic Chemical Operations with Small Amounts of Material

(Summary of previous publications)

By

J. Erdös and B. László

(Received 18 February 1939)

With the development of microanalytical methods, the application of micro-preparative procedure is becoming of increasing importance. The detection and isolation of rare substances is rendered possible and also the preparation of derivatives.

The following summary includes a number of basic operations as carried out in this laboratory. It should be noted that the weight of material used should not be less than 0,05 g. and it is advisable, when possible, to use somewhat larger amounts, (0,1 g. or 0,1 ccm.).

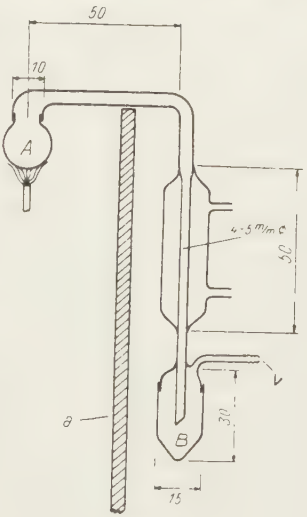

Fig. 1

Distillation

The apparatus designed by us[1] for the determination of small amounts of water, may be usefully applied for distillation, especially in the modification shewn in Fig. 1. The flask *A*, of capacity 2 to 5 ccm., is connected by means of a ground-on stopper, to the condenser tube, which is also ground on to the receiver *B*, which has a conical base. The receiver may be immersed in a freezing mixture or liquid air etc., according to the conditions required. The tube *V* is for attachment to a suction pump when distilling under reduced pressure, and *a* is an asbestos shield.

[1] *J. Erdös*, Mikrochemie **18**, 256 (1935).

For *distillation in steam*, the apparatus described by *Fife*[1] has proved extremely useful. It is shewn in its simplified form in Fig. 2. Water is boiled in the flask *A* and the steam passes through *B* where it partially condenses and is purified. The sample is placed in *C* (10 to 20 ccm. capacity) together with a little water, and, if necessary, may be heated with a small flame. The distillate condenses finally in *E* after passing through the cleansing flask *D*. The rims of the glass tubing, under the rubber joints, are ground flat and are of exactly equal diameters so as to make good contact. It would of course be even better to use only ground glass joints.

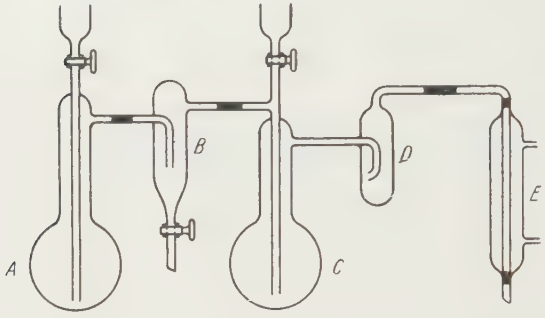

Fig. 2

The apparatus constructed by us[2] and reproduced in Fig. 3a and b is for a similar purpose. Steam is generated from water boiling in flask *A*, passes through the tube *b* into the vessel *B* which contains the sample and from thence through *F* and *K*. Fig. 3b shows a modification that

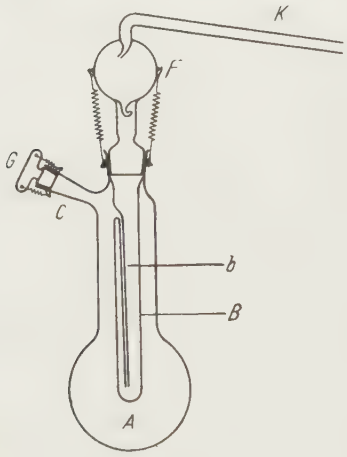

Fig. 3a

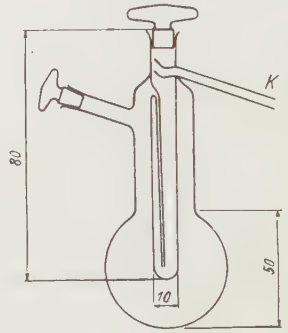

Fig. 3b

is especially useful for the steam distillation of high boiling substances.

Another apparatus (Fig. 4) is for *distillation following a reaction involving reflux cooling*, with avoidance of transferance or tilting of

[1] *M. Fife*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 8, 316 (1936).
[2] *J. Erdös* and *B. László*, Microchim. Acta 3, 305 (1938).

the condenser.[1] The flask *L* is of 5 to 10 ccm. capacity, the distilling tube *d*, containing a tap *H* ends in a funnel extension *t* (capacity 0,5 to 1 ccm.) in the neck of the flask. The ground-in condenser *K* has a double function: when the top *H* is closed the reaction is carried out in *L* which may be heated on a water bath or by means of a micro-burner. When the reaction is complete, the tap *H* is opened and distillation may be carried out at once. The apparatus is especially useful in the preparation of acid chlorides and other substances that are acrid smelling or unpleasant to handle.

Filtration

We use for filtering purposes either *Diepholder*'s[2] apparatus, Jena glass suction filters[3] or filtersticks of glass or porcelain.[4]

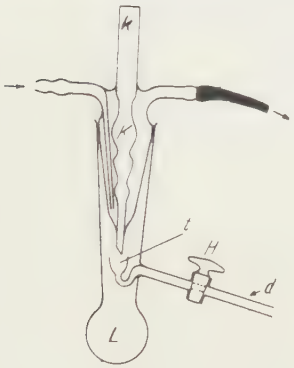

Fig. 4

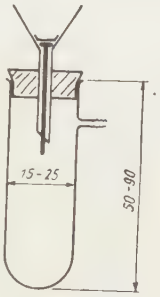

Fig. 5

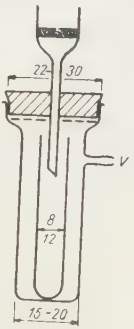

Fig. 6

Diepholder's apparatus is shewn in Fig. 5. A glass rod of about 2 mm. diameter and 40 mm. long is flattened at one end to 6 to 8 mm. diameter and placed in a small funnel of which the stem has a diameter of 3 to 5 mm. A piece of filter paper of 7 to 11 mm. diameter is placed on the flat surface and moistened with water or other solvent. The complete funnel is then attached to a suction flask by means of a cork or rubber stopper. After first sucking through 1 to 2 ccm. of the solvent alone, the sample solution is filtered.

With a Jena glass suction filter, the set-up shewn in Fig. 6 is useful. A small test tube serves to collect the filtrate. Under the cork it is ad-

[1] *J. Erdös*, Mikrochemie **24**, 278 (1938).

[2] *L. Gattermann* and *H. Wieland*, Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl., Berlin and Leipzig 1935, p. 11.

[3] *J. Erdös*, Review of the Hungarian Druggist's Scientific Association **9**, No. 5 (1933).

[4] *K. Bernhauer*, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, Berlin 1934, p. 93.

visable to place a fine-mesh gauze of stainless steel (shewn by a dotted line).

Fig. 7 shews the filter sticks in use; the side-tube *a*, suitably clamped, is attached to the suction-pump, while *b* is connected by rubber tubing to the filterstick *g*; during filtration the tap *H* is closed. The solution to be filtered is placed in a tall glass cylinder (shortened in diagram), the filterstick is dipped in the surface of the liquid and the cylinder is slowly raised. The solid retained by the filterstick is washed by a suitable solvent (0,1 to 1 ccm.) and dried either in an air oven or by sucking through dry air.

Extraction

For extraction purposes the ingenious apparatus of *Titus* and *Meloche*[1] is recommended,

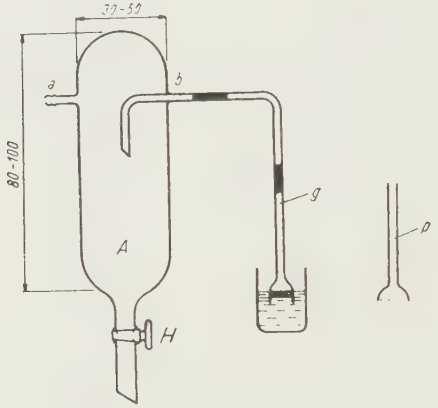

Fig. 7

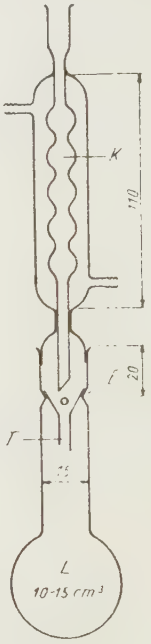

Fig. 8

or the simple apparatus designed by one of us[2] (Fig. 8). A funnel *T*, punctured with 3 or 4 holes, is supported by a notch in the neck of the flask *L*, and fitted with a small filter paper or a filter cone[3] in which is placed the substance to be extracted. The ground-in cone condenser *K* is placed in position and the solvent is brought to boiling in *L*. The condensate drops on to the substance in the funnel and the extract passes down *T* into *L*.

---

[1] *L. Titus* and *V. M. Meloche*, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 286 (1933).

[2] *J. Erdös* and *L. Pollák*, Mikrochemie **19**, 245 (1936).

[3] Obtainable from C. Schleicher und Schüll, Düren, Rheinland, Germany).

Hydrogenation

For hydrogenation and for reactions in general between gases and liquids or solutions, at atmospheric pressure, the apparatus described by one of us[1] has proved very satisfactory. For details the original should be consulted.

Summary

Apparatus suitable for the following micro-preparative operations is briefly described: distillation (and steam-distillation), filtration and extraction.

[1] *J. Erdös*, Mikrochemie **18**, 305 (1935).

Aus dem Institut für Radiumforschung der Akademie der Wissenschaften in Wien.

Der Heliumgehalt von Steinsalz und Sylvin.

Von

Berta Karlik.

(Mit neueren Meßergebnissen von **F. Koczy**.)

(Eingelangt am 5. Juli 1939.)

Das Auftreten von Helium in den Lagerstätten der Alkalihalogenide ist mit einer Reihe von Fragen der Mikrochemie verknüpft, deren Heranziehung bereits Hinweise auf interessante geochemische und geologische Zusammenhänge gebracht hat und von deren weiterer systematischer Bearbeitung noch wichtige Aufschlüsse in dieser Hinsicht zu erwarten sind. Es scheint daher nicht unangebracht, einmal an dieser Stelle eine Darstellung des ganzen Fragenkomplexes zu geben.

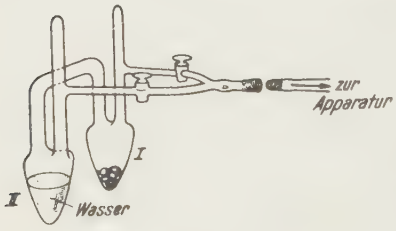

Abb. 1.

Schon zum Nachweis des Heliums selbst ist man gezwungen, sich einer Mikromethode zu bedienen; handelt es sich doch um die außerordentlich kleinen Heliummengen von 10^{-8} bis 10^{-5} ccm pro Gramm Salz. Wie kann man so winzige Gasmengen noch quantitativ erfassen? Wir wollen als erstes eine kurze Beschreibung der Apparatur und des Meßvorganges geben.

Die ersten Bestimmungen dieser Art wurden von *R. J. Strutt* (1) (Lord *Rayleigh*) ausgeführt, in ihrer verfeinerten Form aber stammt die Methode von *F. Paneth* und *K. Peters* (2) und wurde in dieser, abgesehen von geringfügigen Abänderungen, auch bei unseren Untersuchungen im Institut für Radiumforschung verwendet.

Der Vorgang ist kurz folgender: An einer Glasapparatur mit Hochvakuumpumpe, deren Wände sorgfältig entgast sein müssen, befinden sich zwei konische Glasgefäße (Abb. 1) von ungefähr 40 ccm Inhalt, die durch ein kurzes Glasrohr miteinander verbunden sind. In das eine (*I*) wird die Probe gebracht, während in das andere (*II*) tridestilliertes

Wasser eingefüllt wird. Es wird nun durch Kühlen des Gefäßes *I* in flüssiger Luft und leichtes Anwärmen des destillierten Wassers dieses langsam bei laufender Pumpe ins Gefäß *I* überdestilliert und damit auch von den letzten Resten absorbierter Gase befreit. Nach Entfernen der flüssigen Luft taut das in *I* gebildete Eis auf und die Salzprobe beginnt sich zu lösen. Wenn dies vollständig geschehen ist, wird die Destillation in umgekehrter Richtung noch einmal durchgeführt; diesmal aber ist der Hahn zur Pumpe geschlossen, denn nun handelt es sich darum, die im Steinsalz okkludierten Gase, vor allem eben das Helium, zu gewinnen. Wenn die Destillation beendet ist, wird der Hahn zur Reinigungsanlage der Apparatur geöffnet und das Helium von verschiedenen chemisch-aktiven Gasen befreit, die ebenfalls im Steinsalz eingeschlossen waren oder noch spurenweise von den Apparaturwänden abgegeben wurden. Dies geschieht teils mit Hilfe von Absorptionskohle (in flüssiger Luft gekühlt), teils — zur Entfernung der letzten Spuren Stickstoff und des Wasserstoffes, der von Kohle nicht aufgenommen wird — mit metallischem Calcium bei etwa 300° [1] Nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden ist die Absorption vollzogen und das Gas wird in eine Art Pumpgefäß gebracht, aus dem es mittels Quecksilber in eine feine Quarzkapillare gedrängt werden kann (Abb. 2). Hier erfolgt die spektroskopische Prüfung. Die Anregung zum Leuchten wird bei unseren Arbeiten durch Außenelektroden und einen kleinen Kurzwellensender (Balance-Generator) (4) bewirkt, um jede Verunreinigung durch Innenelektroden zu vermeiden. Das Spektrum, durch einen lichtstarken Glasspektrographen aufgenommen, zeigt zunächst noch immer etwas Wasserstoff, der aber bei längerem Betrieb der Anregung durch den sog. Clean-up-Effekt (5) entfernt wird. Das Auftreten bzw.

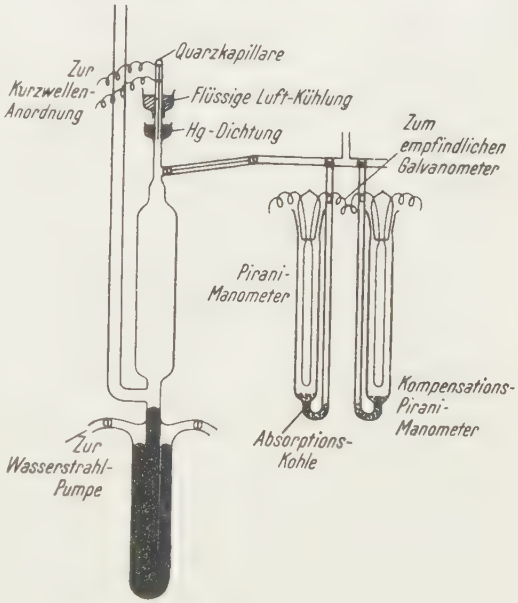

Abb. 2.

[1] Bezüglich der sorgfältigen Vorbehandlung, die für das einwandfreie Arbeiten dieses Calciumofens Voraussetzung ist, verweisen wir auf die Originalliteratur (3).

Fehlen von Neon, das als leichtes Edelgas bei der Reinigung beim Helium verbleibt, stellt eine sehr empfindliche Kontrolle auf die Dichtigkeit der Apparatur dar, da sich dadurch auch nur spurenweises Eindringen von Luft verrät. Ist das Gas als reines Helium befunden worden, so wird es in das *Pirani*-Manometer-System (6) eingelassen, wo die Druckmessung an der Veränderung des elektrischen Widerstandes eines feinen Nickelbandes[1] und die Bestimmung der Menge durch Vergleich mit bekannten Heliumzusätzen erfolgt. Mit diesem Verfahren können Heliummengen von 10^{-8} ccm noch gemessen werden. *F. Paneth* ist es gelungen, unter Berücksichtigung einiger besonderer Feinheiten, die hier nicht weiter erwähnt werden sollen, bis zu 10^{-10} ccm (d. s. 10^{-14} g!) Helium zu erfassen.

Wie man sieht, ist für den Nachweis dieser wirklich winzigen Gasmengen der Umstand wesentlich, daß es sich um ein Edelgas handelt, das dank seiner chemischen Eigenheit gut von den anderen Gasen getrennt werden kann und anderseits in der Atmosphäre in so geringen Konzentrationen vorkommt, daß Störungen durch ungewollte „Heliumverunreinigungen" aus den Glaswänden der Apparatur usw. nicht in Frage kommen.

Welchen Gehalt an Helium hat man nun in den einzelnen Mineralen in den verschiedenen Salzlagerstätten gefunden? Tabelle I gibt einen Überblick über alle bisher vorliegenden Untersuchungen. Wie schon erwähnt, wurden die ersten Bestimmungen von *R. J. Strutt* (1) durchgeführt. Er untersuchte außer Steinsalz und Sylvin auch Karnallit und Kieserit, da aber an den beiden letzten Mineralen seither nie wieder Bestimmungen vorgenommen wurden, sollen sie im folgenden auch nicht weiter erörtert werden. Was aber die beiden erstgenannten Minerale betrifft, so zeigt sich auf den ersten Blick eine auffallende Tatsache: Während die Werte für Steinsalz zwischen 10^{-8} und 10^{-6} ccm pro Gramm schwanken, besitzt Sylvin einen Heliumgehalt von 10^{-6} bis 10^{-5} ccm pro Gramm. Weiter vermutete man bis vor kurzem einen namhaften Unterschied im Heliumgehalt zwischen blauem und weißem Steinsalz, doch scheint dies nach den neuesten am Institut für Radiumforschung angestellten Untersuchungen nicht zuzutreffen. Auf diese Frage und ihre Bedeutung wollen wir weiter unten noch näher eingehen.

Weshalb ist nun gerade dieser ganz niedrige Heliumgehalt des Steinsalzes und Sylvins so interessant? Dies hängt vor allem mit seinem Ursprung zusammen: Da niemals ein Eindringen von Helium von außen in feste Materie beobachtet wurde, ist man zu der Annahme gezwungen, daß hier ebenso wie in allen anderen Helium führenden Mineralen eine radioaktive Entstehung vorliegt; die Alphateilchen der radioaktiven

[1] Ablesung (der Stromänderung) über eine *Wheatstone*sche Brücke mittels hochempfindlichen Galvanometers.

Strahlung wandeln sich ja bekanntlich, nachdem sie ihre Geschwindigkeit eingebüßt haben, durch Einfangen von Elektronen in neutrale Heliumatome um. Das Bemerkenswerte ist nun, daß bedeutende Unstimmig-

Tabelle I.

A. *Steinsalz.*

Nr.	Fundort	Farbe	10^{-6} ccm He/g	Autor
1	—	weiß	0,23	*Strutt* (1)
2	Wilhelmshall	blau	1,3	*Valentiner* (7)
3	Krügershall	weiß	0,1	*Paneth* (2a)
4	Vienenburg	blau	0,1	,,
5	,,	,,	0,3	,,
6	Staßfurt	,,	0,7	,,
7	Salzdetfurth	weiß	0,01	,,
8	,,	,,	0,01	,,
9	Hannover	,,	0,05	,,
10	Friedrichshall	,,	2,0	*Koczy* (8)
11	Staßfurt	,,	5,1	,,
			5,3	,,
12	,,	dunkelblau	3,9	,,
			4,5	,,
			2,6	,,
13	,,	hellblau	1,7	,,
14	Hall in Tirol	gelb	3,4	,,
			2,4	,,

B. *Sylvin.*

1	—		5,5	*Strutt* (1)
2	Vienenburg		0,95	*Paneth* (2a)
			1,1	,,
3	Berlepsch		7,1	,,
			5,0	,,
			4,4	,,
			6,8	,,
			6,8	,,
			5,5	,,
4	Staßfurt		13,0	,,
			14,0	,,
			5,6	,,
			5,2	,,
			1,2	,,
5	Staßfurt		35,6	*Koczy* (8)
6	,,		24,2	,,

keiten vorzuliegen scheinen zwischen dem experimentell gefundenen Heliumgehalt und dem Gehalt, der sich aus der Ansammlung neutralisierter Alphateilchen berechnet, die von den radioaktiven Beimengungen im Laufe geologischer Zeiten ausgesandt worden sind. Der gefundene

Heliumgehalt ist bei all seiner Kleinheit zu groß! Dies hat sehr bald Aufsehen erregt und der Ausdruck vom „rätselhaften Heliumvorkommen in den nichtalphastrahlenden Mineralen Steinsalz und Sylvin" wurde geprägt und hat in der Literatur große Verbreitung (9) gefunden. Ein genaues Studium der Frage ergibt, daß dieser Ausdruck in solcher Allgemeinheit nicht ganz zutreffend ist. Zunächst zeigt sich, daß die Bestimmungen der radioaktiven Beimengungen bisher überhaupt noch recht dürftig sind. Außer den wenigen Zahlen in der Arbeit von *Strutt* aus dem Jahre 1908 (Tabelle II) liegen keinerlei Angaben in der Literatur

Tabelle II.

Mineral	Verbindung	g Ra/g Salz (gemessen)	g U_3O_8/g Salz (berechnet)
Steinsalz	NaCl	$2{,}4 \cdot 10^{-14}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Sylvin	KCl	$0{,}73 \cdot 10^{-14}$	$2{,}15 \cdot 10^{-8}$

vor. Legt man aber beispielsweise für Steinsalz eben diesen *Strutt*schen Wert — den einzigen vorhandenen — zugrunde, dann ergibt unter der Annahme, daß es sich um ein primär gebildetes, also aus der Zechsteinperiode stammendes Salz handelt, eine einfache Rechnung einen Heliumgehalt von $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ ccm pro Gramm, nämlich: $6 \cdot 10^{-8}$ g Uran[1] $\times$ $\times 1{,}14 \cdot 10^{-7}$ ccm Helium[2] $\times$ $2 \cdot 10^{8}$ Jahre.[3] Damit wäre also, wie man sieht, der Heliumgehalt im Steinsalz nicht nur für die *Strutt*sche Probe, sondern auch in allen anderen Fällen recht gut erklärt, wenn es sich immer um ein primär gebildetes Salz handelte. Dies ist aber keineswegs der Fall. Wir haben es vielmehr sehr oft mit sekundären Ablagerungen zu tun. Nach der Meinung von Sachverständigen, wie Dr. *J. D'Ans* von der Kaliforschungs-Anstalt in Berlin, dürfte insbesondere blaues Salz stets als sekundär gebildet anzusprechen sein. Auf diese auch in praktischer Hinsicht sehr wichtige Frage werden wir noch später zu sprechen kommen. Für solche Proben ist dann allerdings ein anderes Alter einzusetzen, und zwar nur etwa 10 bis 40 Millionen Jahre, was — immer unter Zugrundelegung des *Strutt*schen Radiumwertes — nur mehr einen Heliumgehalt von 10^{-8} bis 10^{-7} ccm pro Gramm erklären würde, wie er allerdings auch in manchen Proben, beispielsweise in Salzdetfurth und Hannover, gefunden wurde. Leider ist nun bei den bisherigen Bestimmungen auf eine genaue Altersdefinition des Materials bzw. die Frage, ob primäre oder sekundäre Bildung, zu wenig Gewicht gelegt worden. Bei einem einzigen, von

[1] Von *Strutt* aus dem Radiumgehalt berechneter Urangehalt des Steinsalzes.

[2] Von 1 g Uran jährlich produzierte Heliummenge (s. beispielsweise: *St. Meyer* und *E. v. Schweidler*, Radioaktivität. Leipzig 1927. S. 561.

[3] Alter der Zechsteinformation.

H. J. Born (15) (Tabelle I A, Probe Nr. 6) angeführten Fall findet sich eine Angabe, bei ein oder zwei anderen wird die sekundäre Bildung als wahrscheinlich angesehen.

Aus diesem Grunde ist also schon leicht einzusehen, daß das Problem für Steinsalz heute *noch nicht* als gelöst betrachtet werden kann, vor allem anderen wegen des Fehlens an Uran- und Radiumbestimmungen, denn man kann keineswegs annehmen, daß primäre und sekundäre Bildungen den gleichen Radiumgehalt besitzen, und die Begründung der Argumentation auf eine einzige Bestimmung ist wohl mehr als unbefriedigend.

In erster Linie sind Uranbestimmungen wünschenswert, da diesem Element wegen seiner Langlebigkeit besondere geologische Bedeutung zukommt und seine Bestimmung in solchen Mineralen überhaupt noch nie vorgenommen wurde. Hier kann nun wieder eine erst seit wenigen Jahren in Verwendung stehende Mikromethode eingreifen. Es ist dies der im hiesigen Institut ausgearbeitete quantitative Urannachweis mit Hilfe einer charakteristischen Fluorescenz in Natriumfluorid (10). Das Uran wird zuerst aus der Probe mit Hilfe einer der in der Chemie der unwägbaren Radiosubstanzen gebräuchlichen Mitreißreaktionen eliminiert (hier Fällung zusammen mit Eisen als Hydroxyd und hierauf Trennung von diesem mittels Ammoncarbonats). Das an einen nahezu gewichtslosen Rückstand gebundene Uran wird dann mit einer genau bestimmten Natriumfluoridmenge innig gemischt, aus der dann kleine Perlen in Platinösen eingeschmolzen werden. Die Perlen zeigen unter Ultraviolettbestrahlung eine sehr helle und charakteristische gelbgrüne Fluorescenz, die in einem Spektrographen aufgenommen und photometriert werden kann. Damit ist eine quantitative Erfassung von Uran bis zu Mengen von 10^{-10} g möglich.

Für die Radiumbestimmungen kommt wohl als einzige die hochempfindliche Emanationsmethode in Frage [etwa in der von *H. Mache* und *G. Halledauer* (11) oder *R. D. Evans* (12) entwickelten Form], denn die zu erwartenden Mengen sind auch vom radioaktiven Standpunkt gesehen bereits recht klein, — handelt es sich doch bei der *Strutt*schen Messung um $2 \cdot 10^{-14}$ g Radium pro Gramm Natriumchlorid. Mit Einwaagen von 20 bis 30 g sind dann Radiummengen von 4 bis $6 \cdot 10^{-13}$ g zu erwarten, die bereits erfaßbar sind, dank der überaus großen Empfindlichkeit der elektrischen Meßmethoden, wie sie bei den genannten Emanationsmessungen in Verwendung sind, doch handelt es sich dabei um recht schwierige Untersuchungen, bei denen äußerste Sorgfalt geboten ist. An dieser Stelle seien noch einige Bemerkungen eingeschaltet. Da ja die Zeiten, die seit der Entstehung dieser Lager — ob nun primär oder sekundär — verflossen sind, ein bedeutendes Vielfaches der Halbwertszeit des Ioniums (83000 Jahre) betragen, so ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß zwischen Radium und Uran bereits seit langem „radioaktives Gleichgewicht" herrscht, d. h. daß die

beiden Elemente in einem ganz bestimmten Mengenverhältnis zueinander (nämlich 1 : 3000000) vorhanden sind. Da Einflüsse, die das eine oder das andere radioaktive Element nach seiner Entstehung wieder entfernen konnten, in den jüngsten geologischen Epochen in den Salzlagerstätten wohl kaum in Frage kamen, bestimmt das Ionium als das langlebigste Zwischenglied in der Zerfallsreihe zwischen Uran und Radium die Zeit, die zur praktischen Erreichung des Gleichgewichts notwendig ist. Wenn wir dieses aber annehmen können, erübrigt sich eigentlich die Bestimmung *beider* Elemente; eine Uran- *oder* Radiumbestimmung würde in einem solchen Fall genügen. Die Voraussetzung, daß das radioaktive Gleichgewicht im Falle der Minerale Steinsalz und Sylvin erfüllt ist, muß also durch Experimente erhärtet werden, dann aber würden wir uns tatsächlich auf die eine der beiden Bestimmungen beschränken können, und zwar wird für die Auswahl die Menge und Kostbarkeit des vorhandenen Untersuchungsmaterials ausschlaggebend sein. Wie aus den methodischen Bemerkungen hervorgeht, benötigt man zu den Uranbestimmungen nur sehr wenig Substanz (man wird vermutlich, wenn notwendig, mit 1 g Steinsalz auskommen), während für einigermaßen genaue Radiumbestimmungen nahezu um zwei Größenordnungen mehr Material verwendet werden muß, was bei besonderen, verfärbten Stücken eine ernste Schwierigkeit bedeuten kann. Die Heranziehung der hochempfindlichen Uranmethode wird in manchen Fällen die radioaktive Untersuchung überhaupt erst praktisch möglich machen. Die Radiumbestimmungen anderseits sind einfacher und weniger zeitraubend als die durch die längeren chemischen Operationen doch etwas mühsame Uranbestimmung. Die Radiumbestimmung wird also überall dort am Platze sein, wo man mit dem Material nicht allzu sparsam umzugehen braucht. — Solche Bestimmungen des Uran- und des Radiumgehaltes sind derzeit im hiesigen Institut für Radiumforschung im Gange.

Während also für Steinsalz die Frage, ob ernste Schwierigkeiten zur Erklärung des Heliumgehaltes vorliegen, noch offensteht, so scheint für Sylvin, jedenfalls nach den bisher vorliegenden Messungen, ein sehr nennenswerter Gegensatz zwischen Helium- und Radiumgehalt zu bestehen, der einer Aufklärung bedarf: Denn hier liegen im Vergleich zu Steinsalz Heliummengen vor, die noch mindestens um eine Zehnerpotenz größer sind, während der von *Strutt* gemessene Radiumwert weniger als ein Drittel beträgt. Dazu kommt noch der Umstand, daß Sylvin in den meisten Fällen als sekundär gebildet angesehen werden kann, also für dieses Mineral ein verhältnismäßig geringes geologisches Alter einzusetzen ist.

Einen Vorschlag zur Lösung dieses Problems hat *O. Hahn* (13) gemacht. Er beruht auf der Beobachtung der anomalen (unerwarteten oder „erzwungenen") Mischkristallbildung, die im Kaiser Wilhelm-Institut in

Berlin eingehend studiert wurde (14). Es zeigte sich dabei, daß Natriumchlorid und Kaliumchlorid beim Auskristallisieren aus bleichloridhaltigen wäßrigen Lösungen Blei in ihr Gitter aufnehmen und sogar unter Umständen stark anreichern. Bei mehrfachem Umkristallisieren von Kaliumchlorid ergibt sich beispielsweise, daß eine Kopffraktion, die nur 2 bis 3% der Kaliumchloridmenge beträgt, 80 bis 90% des ursprünglich in der gesamten Lösung vorhanden gewesenen Bleies enthält. Diese Anreicherungsprozesse können mittels der Methode der radioaktiven Indikatoren (29) sehr bequem und genau verfolgt werden, und wir berühren damit wieder ein interessantes Gebiet der Mikrochemie. Insbesondere zur Kontrolle sehr schwieriger quantitativer Bestimmungen leistet diese Methode ungemein wertvolle Dienste: man fügt der Probe eine kleine Menge eines radioaktiven Isotops des zu bestimmenden Elementes bei und kann nun an der mit elektrischen Methoden sehr genau bestimmbaren Ausbeute des radioaktiven Elementes nach jeder chemischen Operation feststellen, wie weit sie quantitativ verlaufen ist. Dank der großen Empfindlichkeit der radioaktiven Meßmethoden genügen äußerst kleine Mengen aktiver Zusätze.

Das Radium D, ein Glied der Uran-Radium-Zerfallsreihe, ist isotop mit Blei und könnte somit, falls es sich in den Wässern befindet, aus denen der Sylvin (und gegebenenfalls auch das Steinsalz) auskristallisierte, angereichert worden sein. Aus Radium D aber entsteht (über Radium E) Polonium — ein alphastrahlendes radioaktives Element, das bei seinem Zerfall die auftretende Heliummenge geliefert haben könnte. Da Radium D nur eine Halbwertszeit von ungefähr 20 Jahren, Polonium sogar nur eine von 140 Tagen besitzt, würden die beiden Substanzen heute nicht mehr nachgewiesen werden können. Steinsalz und Sylvin müßten aber somit bleihaltig sein. Diese Frage wurde von *H. J. Born* (15) geprüft. Er fand auch tatsächlich etwa 0,2 mg Blei im Kilogramm Sylvin und im Mittel 0,12 mg im Kilogramm Steinsalz, während in Karnallit, der ein anderes Kristallgitter besitzt und das Blei nicht aufnimmt, auch kein Blei nachgewiesen werden konnte.[1, 2] Damit wäre die genannte Hypothese gut gestützt, eine einfache Überschlagsrechnung zeigt aber, daß durch eine An-

[1] Der von *Strutt* an einer einzigen Karnallitprobe gefundene Heliumgehalt ist möglicherweise auch auf eine Sylvinverunreinigung dieses besonderen Stückes zurückzuführen.

[2] Die Arbeit von *H. J. Born* enthält noch eine Reihe interessanter Einzelheiten, auf die hier nicht besonders eingegangen werden kann. Es wurde der Bleieinbau in einer ganzen Menge künstlich hergestellter Präparate studiert. — Bei den Bleibestimmungen an 7 natürlichen Steinsalzproben aus Salzdetfurth wurden auch die geologischen Umstände berücksichtigt, wobei sich aber nur ganz geringe Unterschiede (0,1 bis 0,17 mg/kg) zeigten, mit Ausnahme einer Salzlinse aus dem unteren Karnallitlager (= 0,49 mg/kg). Hingegen ergaben 2 blaue Proben aus Staßfurt weniger als 0,01 mg/kg.

reicherung des Radium D aus dem Zechsteinmeer der Heliumgehalt des Sylvins quantitativ durchaus nicht zu erklären ist, wenn man nicht über die Konzentration der radioaktiven Elemente im Zechsteinmeer ganz und gar unwahrscheinliche Annahmen machen will. Setzt man die Konzentration im heutigen Weltmeer ein (30), so ergibt dies jedenfalls einen Heliumgehalt, der etwa um den Faktor 10000 bis 100000 zu klein ist, also eine Unstimmigkeit zur Folge hat, die noch viel größer ist als diejenige, die aus dem Radiumgehalt des Sylvins, wie er von *Strutt* ermittelt wurde, folgt. Es wurde aber schon vorhin angedeutet, daß Sylvin in den weitaus überwiegenden Fällen als eine sekundäre Bildung anzusprechen ist. Da ist es nun ohne weiteres denkbar, daß Laugen oder Wässer bei seiner Bildung mitgewirkt haben, die wesentlich an Radium D reicher waren, als für die Endlaugen des Zechsteinmeeres angenommen werden kann. In der Tat finden sich gerade in Salzlagern und ihrer Umgebung Tiefenwässer, die einen höheren Radium- und somit auch Radium D-Gehalt besitzen als sonst irgendwelche natürlichen Gewässer.

W. Vernadsky (16) hatte bereits in Rußland derart außerordentlich stark radioaktive Quellen und Grundwässer in Erdölgebieten entdeckt, später wurden dann ähnliche Messungen aus Amerika (17) und auch aus der Tschechoslowakei (18) gemeldet. *H. J. Born* (15) hat an den Tiefenwässern der norddeutschen Salzlagerstätten eine umfangreiche Untersuchung angestellt. Es fanden sich Konzentrationen von 10^{-14} bis 10^{-12} g Radium pro Kubikzentimeter, in guter Übereinstimmung mit den russischen Forschern, die sogar bis zu 10^{-11} g pro Kubikzentimeter gefunden hatten.[1] Die untersuchten deutschen Tiefenwässer waren alle sehr salzreich, zum Teil gesättigte Lösungen, deren Hauptbestandteile Natriumchlorid, ferner die Chloride von Calcium, Magnesium, Kalium und Eisen waren. Sehr oft konnte auch Lithium nachgewiesen werden. *H. J. Born* (15) hat versucht, einen Zusammenhang zwischen dem Calcium- bzw. Lithiumgehalt und dem Radiumgehalt der Wässer zu begründen. Es scheint auch tatsächlich im allgemeinen mit steigendem Calcium- bzw. Lithiumgehalt die Radiumkonzentration zu steigen. Diese Beziehungen und andere Beobachtungen machen eine Hypothese unwahrscheinlich, die bald nach der Entdeckung des hohen Radiumgehaltes der russischen Wässer aufgestellt worden war. Es war nämlich vermutet worden, daß die das Erdöl bildenden Organismen Uran gespeichert und die Tiefenwässer durch die Berührung mit dem Öl ihren hohen Radiumgehalt erlangt hätten. Nach den Untersuchungen von *H. J. Born* scheint es eher so, daß die Wässer ihren Radiumgehalt aus Uran und Radium enthaltenden Gesteinen beziehen.

[1] Zum Vergleich sei angeführt, daß der Radiumgehalt der Gasteiner Quellen höchstens bloß $1 \cdot 10^{-13}$ g pro Kubikzentimeter beträgt. Der Emanationsgehalt erreicht allerdings $8 \cdot 10^{-11}$ Curie/ccm.

Die Mitwirkung dieser Tiefenwässer bei der sekundären Bildung von Sylvin ist nun sehr wahrscheinlich; daß dabei ein Einbau ihres Radium D erfolgt, ist nach den *Hahn*schen Untersuchungen über Mischkristallbildungen zu erwarten. Es spricht also sehr viel dafür, daß die Lösung der Frage nach dem Ursprung des Heliumgehaltes im Sylvin in dieser Richtung zu suchen ist, doch darf man sich nicht verhehlen, daß in quantitativer Hinsicht noch immer nicht alles geklärt ist. Jedes Heliumatom (= Polonium-Alpha-Teilchen) entspricht einem Ra D-Atom bzw. einem Bleiatom. Eine einfache Rechnung ergibt, daß für 1 ccm Helium dann 10 mg Blei vorhanden sein, d. h. daß in unserem Falle bei Sylvin etwa 0,05 bis 0,3 mg/kg des gefundenen Bleies vom eingebauten Ra D stammen müssen. Etwa $^1/_{50}$ dieser Menge (wegen des Anreicherungsfaktors 50) müßte dann aber auch an Ra D in 1 kg Salz der Mutterlauge vorhanden gewesen sein, also etwa 2 bis $8 \cdot 10^{-8}$ g Ra D/kg Lauge (nämlich $\frac{5 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 50}$ bzw. $\frac{3 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 50}$), wenn man größenordnungsmäßig annimmt, daß nur 1 kg Salz auf 50 kg Mutterlauge kommt. Die entsprechende Radium-Gleichgewichtsmenge aber wäre dann 1,6 bis $6{,}4 \cdot 10^{-9}$ g Ra/g, also noch um mehr als den Faktor 100 größer als der von *W. Vernadsky* gefundene Maximalwert. Dazu ist außerdem zu bemerken, daß das Anreicherungsverhältnis für Blei, wie *H. J. Born* ([15], Chem. d. Erde 9, 66 [1934]) gezeigt hat, bei Anwesenheit eines Überschusses an Chlor-Ionen ungünstiger wird.

Schließlich wollen wir noch auf einen Vorschlag hinweisen, den *O. Hahn* bereits vor mehreren Jahren gemacht hat. Da die aus dem Ra D zu erwartende Bleimenge einen so namhaften Bruchteil der gefundenen Gesamtmenge ausmacht, müßte eine Atomgewichtsbestimmung des Bleies, bzw. eine massenspektroskopische Untersuchung einen entscheidenden Befund liefern können. Da aber auch zur letzteren mehrere Milligramm Blei notwendig sind, müßten sehr große Salzmengen verarbeitet werden, so daß der Versuch auf erhebliche technische Schwierigkeiten stößt. Die Bestimmung würde aber, wenn sie Hand in Hand mit Heliumbestimmungen durchgeführt würde, für die Ra D-Hypothese geradezu ein „experimentum crucis" darstellen, denn für den Fall, daß die ganze Uran-Radium-Zerfallsreihe, nicht nur das Ra D, für das vorhandene Pb^{206} radioaktiven Ursprungs verantwortlich zu machen ist, kommt 1 Bleiatom auf 8 Heliumatome und die Mengenverhältnisse verschieben sich entsprechend.

Nun wollen wir uns noch etwas ausführlicher der Frage des blauen Steinsalzes zuwenden. Richtiger müßte man eigentlich sagen, des *farbigen* Steinsalzes, denn außer den am häufigsten auftretenden blauen bis blauschwarzen Farbtönen ist in der Natur noch eine ganze Reihe anderer Farben beobachtet worden, wie Violett, Gelb bis Rötlichbraun. Diese verfärbten Stücke haben seit langem das Interesse der Mineralogen, Chemiker,

Physiker, Geologen und Bergwerksleute erregt. Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts bestand eine ganz ansehnliche Literatur darüber, die man beispielsweise bei *F. Focke* und *J. Bruckmoser* (19), in dem bekannten Handbuch der anorganischen Chemie von *Gmelin-Kraut* (Syst. Nr. 21, S. 329) oder bei *C. Doelter* (20) zusammengestellt findet. In dem letztgenannten Werk wird auch ein Überblick und eine kritische Besprechung der älteren Erklärungsversuche gegeben. Die verschiedensten Möglichkeiten wurden ins Auge gefaßt. Man dachte an organische Farbstoffe, an einen Einfluß von Schwefel, von Eisen, von Kohlenwasserstoffen, an eine Bildung von Natriumsubchloriden und noch an manches andere mehr. Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, daß wir darauf näher eingehen, zumal alle diese Hypothesen nahezu ausschließlich historisches Interesse haben, da sie fast sämtlich im Laufe der Zeit durch die verschiedensten Experimente widerlegt werden konnten.

Zu all den angedeuteten Erklärungsversuchen wurde aber bald nach der Entdeckung des Radiums die Möglichkeit herangezogen, daß es sich um eine Einwirkung von radioaktiver Strahlung handelt. *F. Giesel* (21) sprach 1897 als erster diesen Gedanken aus und *H. Siedentopf* (22) veröffentlichte 1905 eine außerordentlich aufschlußreiche Arbeit darüber. Auch *C. Doelter* nahm sich des Problems experimentell an, doch mußte er 1910 in seinem oben erwähnten Buche (20) feststellen, daß die Frage, ob es sich tatsächlich um eine Strahlungswirkung handle, noch immer nicht beantwortet werden könne: zu viele Punkte blieben noch unaufgeklärt, es schienen noch Widersprüche vorzuliegen.

Hier setzten nun die Arbeiten *K. Przibrams* und seiner Mitarbeiter ein. Zunächst wurde von *K. Przibram* und *M. Belar* (23) gezeigt, daß durch Radium künstlich verfärbtes und natürlich verfärbtes Steinsalz sich gleich verhalten, während durch Natriumdampf gefärbtes andere Abhängigkeiten von Temperatur, Druck usw. erkennen läßt. In einer langen Reihe systematischer Versuche wurden dann viele Erscheinungen geklärt (24), die man zunächst noch nicht auf Grund der Strahlungshypothese verstehen hatte können. Druck, Lichtwirkung, Temperatur, Rekristallisation wurden herangezogen und Schritt für Schritt fügten sich anfangs scheinbar einander widersprechende Tatsachen zu einem einheitlichen Bild, so daß wir heute wohl sagen können, daß der radioaktive Ursprung des blauen Steinsalzes in der Natur als bewiesen betrachtet werden kann.

Welche Strahlung ist aber nun dafür verantwortlich zu machen. *C. Doelter* (25) hat als erster auf Kalium, das bekanntlich beta-aktiv ist, als Strahlungsquelle hingewiesen. Schon früh finden sich in der Literatur Bemerkungen über die Beobachtung, daß blaue Proben häufig in der Nachbarschaft von Sylvin (= Kaliumchlorid) auftreten. Besonders *K. Przibram* (26) aber hat diese Zusammenhänge betont und die Frage auch quantitativ diskutiert. Er kommt zu dem Schluß, daß die Strahlung

einer Kaliumverunreinigung von 1 Promille bereits bei den in Frage kommenden geologischen Zeiträumen ausreichen würde, um die beobachteten Verfärbungen hervorzubringen. In den Mitt. d. Radium-Inst. Nr. 298 ist ein besonders schönes Beispiel für das benachbarte Auftreten von blauem Steinsalz und Sylvin beschrieben und abgebildet (Abb. 10): es ist eine Stufe aus Kleinschierstedt, bei der die ganze Kontaktzone zwischen den beiden Mineralen aus *blauem* Steinsalz gebildet ist. Der Zusammenhang zwischen Steinsalz und Sylvin ist hier wahrhaftig, wie *K. Przibram* sagt, „förmlich mit Händen zu greifen". Ein sehr eindrucksvolles Stück aus der Kontaktzone und ihrer Umgebung befindet sich, dank dem freundlichen Entgegenkommen der Anhaltischen Salzwerke in Staßfurt-Leopoldshall, derzeit im Institut für Radiumforschung, in Wien.

Obzwar nun die Kaliumstrahlungshypothese viel für sich hat, so fehlt es doch an richtigen Beweisen dafür, und die oben besprochenen Gedankengänge von *O. Hahn* und *H. J. Born* bezüglich eines Einbaues von Radium D aus hochaktiven Tiefenwässern lassen eine andere Strahlungsquelle zumindest als ebenfalls sehr wahrscheinlich erscheinen: Die im Vergleich zur Beta-Strahlung des Kaliums bedeutend stärker ionisierende Alpha-Strahlung des Poloniums, des Folgeproduktes des eingebauten Radium D, könnte zusammen mit der Radium D-Strahlung selbst für die Verfärbung eine noch viel kräftigere Strahlungsquelle darstellen. Auch hier würde sich die Beobachtung des so oft festgestellten gemeinsamen Auftretens von blauem Steinsalz und Sylvin recht zwanglos einordnen lassen: Sylvin ist fast ausschließlich ein sekundäres Mineral, das blaue Steinsalz aber wäre somit ebenfalls eine sekundäre Bildung. Dafür spricht auch manche andere Beobachtung. Schon von *B. Wittjen* und *H. Precht* (27) wird betont, daß das farbige Salz „namentlich an solchen Punkten auftritt, wo die Verwerfungen des Anhydrits Veranlassung zur Bildung von Spalten in Hohlräumen geben". Auf Grund seiner besonderen Kristallstruktur - - es handelt sich durchgehend um klare, durchsichtige Kristallmassen im Gegensatz zu den grobkristallinen Massen des primären Lagers —, seiner chemischen Reinheit und des örtlichen Vorkommens glauben die Autoren schließen zu können, daß es sich „wohl unzweideutig um spätere, durch Ausfüllung der Hohlräume erfolgte Bildung" handelt. Dies steht völlig im Einklang mit neueren Beobachtungen, die weiter unten noch erwähnt werden. Das gemeinsame Auftreten von blauem Steinsalz und Sylvin wäre also auch nach dieser Auffassung nur natürlich.

Es war nun naheliegend, die Hypothese an dem Heliumgehalt zu prüfen, der ja ein Maß für die gesamte Alpha-Strahlung ist, der die betreffenden Salzproben im Laufe der geologischen Zeiten ausgesetzt waren. Nach dem eben Besprochenen hielt man es für sehr wahrscheinlich, daß blaues Steinsalz mehr Helium enthält als weißes. Einige wenige

Bestimmungen schienen die Erwartung zu bestätigen, wie *H. J. Born* (28) an Hand der Proben Nr. 2, 4, 5, 6 im Gegensatz zu Nr. 7, 8, 9 (Tabelle I, A, S. 219) diskutierte, und man glaubte, die Lösung für das Problem des blauen Steinsalzes gefunden zu haben. Doch bereits die Berücksichtigung der Probe Nr. 3, die ebenso viel Helium enthält wie die blaue Probe von Vienenburg (Nr. 4), läßt Zweifel aufkommen. Wir fanden, daß eine Erweiterung des Beobachtungsmaterials sehr wünschenswert wäre, besonders aber empfanden wir die Tatsache, daß niemals Bestimmungen an blauen und weißen Proben *derselben* Fundstätten gemacht worden waren, als großen Mangel aller bisherigen Untersuchungen.

Die Ergebnisse der im hiesigen Institut durchgeführten Messungen erscheinen in der Tabelle I, A und B (S. 219) unter Nr. 10 bis 14 bzw. 5, 6. Man sieht sogleich, daß kein nennenswerter Unterschied zwischen dem Gehalt der weißen und dem der blauen Proben besteht. Besonders aber muß vor allem auf die Proben Nr. 11 und 13 (A) sowie 6 (B) hingewiesen werden. Sie sind aus der bereits oben beschriebenen Stufe entnommen, wo in besonders augenfälliger Weise Sylvin, blaues Steinsalz in scharfbegrenzter Zone und weißes Steinsalz unmittelbar aufeinander folgen. Es ist für unser Problem sehr bemerkenswert, daß auch in diesem Fall die beiden Steinsalzproben sich voneinander kaum im Heliumgehalt unterscheiden; im Gegensatz zu den Erwartungen ist der weißen Probe sogar der etwas höhere Wert zuzuschreiben.

Wenn auch das Beobachtungsmaterial heute noch immer nicht befriedigend ausgedehnt ist, so glauben wir doch schon sagen zu können, daß das Problem keineswegs so einfach liegt, wie es nach den ersten, von *H. J. Born* und *O. Hahn* herangezogenen Messungen der Fall zu sein schien. Der Radium D-Einbau und die Polonium-Strahlung mögen eine wesentliche Rolle bei der Verfärbung gespielt haben — darüber können wir heute noch keine Entscheidung fällen —, aber sicherlich hat noch eine ganze Reihe anderer Faktoren mitgewirkt und auch die Kalium-Strahlung des Sylvins gewinnt im Lichte dieser neuesten Ergebnisse wieder an Bedeutung.

Besonders beachtet aber muß auch werden, daß der Heliumgehalt *allein* für die Strahlung als Verfärbungsursache noch wenig aussagt. Er gibt nur die *Gesamtdosis* an, wir wissen aber, daß es gerade bei solchen Erscheinungen der Verfärbung oder Luminescenz sehr wesentlich darauf ankommt, wie sich die Strahlung über die Zeit verteilt. Eine kurze kräftige Bestrahlung kann unter Umständen wesentlich wirksamer sein als eine sehr lang andauernde schwache Bestrahlung, selbst wenn die Gesamtdosis im erstgenannten Fall bedeutend kleiner ist. Um uns aber ein richtiges Bild über den Verlauf der Bestrahlung zu machen, müssen wir außer dem Heliumgehalt noch den Radium- bzw. den Urangehalt kennen und ferner etwas über das Alter, d. h. ob primäre oder

sekundäre Bildung vorliegt, wissen. Erst wenn uns alle diese Daten bekannt sind, können wir ermitteln, ob Radium D und Polonium in nennenswertem Maße mit im Spiele waren, also eine kurze, kräftige Bestrahlung stattgefunden hat, oder die gesamte Heliummenge von Uran und seinen Folgeprodukten im Laufe sehr langer geologischer Epochen produziert worden ist.

Das große wissenschaftliche Interesse, das alle die angedeuteten Fragen für die Entstehungsgeschichte der Alkalisalzlagerstätten besitzen, liegt auf der Hand. Nun noch ein paar Worte über die praktische Bedeutung, die einer Erklärung der Entstehung des blauen Steinsalzes zukommt. Wie schon oben erwähnt, sprechen zahlreiche Beobachtungen dafür, daß die blauen Stücke als sekundäre Bildungen aus Laugen- und Tiefenwässern im Zusammenhang mit Klüften und Hohlräumen auftreten. Aus mündlichen Mitteilungen von Herrn Dir. Dr. *J. D'Ans* von der Kaliforschungs-Anstalt, Berlin, wissen wir, daß, soweit heute die Erfahrungen reichen, diese Beobachtung beispielsweise für das Werragebiet ausnahmslos gilt. Wäre nun durch eine genaue Kenntnis der Genese diese Auffassung erhärtbar, so könnten anderseits wieder Funde von blauem Steinsalz als Indikator für das Vorhandensein von Klüften und Tiefenwässern in der Nachbarschaft dienen, was von ganz außerordentlicher bergbautechnischer Bedeutung wäre. Denn heute noch stellt das plötzliche Eindringen von Tiefenwässern eine große Gefahr für den Salzbergwerksbau dar, die noch immer von Zeit zu Zeit ihre Opfer fordert. Wenn durch die Aufklärung seiner Entstehungsgeschichte blaues Steinsalz als ein sicheres „Leitmineral", wie Dr. *D'Ans* es nennen möchte, aufgefaßt werden könnte, das als Warnungszeichen vor Hohlräumen und Spalten mit Tiefenwässern auftaucht, so wäre damit auch ein sehr wertvolles praktisches Ergebnis errungen.

Schrifttum.

(1) *R. J. Strutt* (4th Lord *Rayleigh*), Proc. Roy. Soc., London **81**, 278 (1908).

(2) *F. Paneth* und *K. Peters* (Heliumuntersuchungen I bis XI), Z. physik. Chem. A, **134**, 353 (1928); B, **1**, 170 (1928); B, **1**, 253 (1928); Z. anorg. allg. Chem. **175**, 383 (1928); Z. Elektrochem. **34**, 645 (1928); Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 801 (1929); Mikrochemie, *Emich*-Festschrift, 233 (1930). — *F. Paneth* und *Wm. D. Urry*, Z. physik. Chem. A, **152**, 110 (1931); A, **152**, 127 (1931); *Bodenstein*-Festband, 145 (1931); A, **173**, 401 (1935).

(2a) *F. Paneth* und *K. Peters*, Z. physik. Chem. B, **1**, 188 (1929).

(3) *F. Soddy*, Proc. Roy. Soc., London, A **78**, 429 (1906). — *Brandt*, Dissert. Göttingen, Angew. Chem. **29**, 402 (1923).

(4) S. beispielsweise: *H. Pettersson*, Wien. Ber., Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 318 (1933).

(5) Zusammenfassende Berichte: *E. Pietsch*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 5. Berlin 1926. S. 213. — *S. Dushman*, Hochvakuumtechnik. Berlin 1926. Kap. 5. — Verhalten der Edelgase: *H. Alterthum*, *A. Lompe* und *R. Seeliger*, Z. techn. Physik **17**, 407 (1936).

(6) *M. v. Pirani*, Verhandl. dtsch. physik. Ges. **8**, 686 (1906). — *F. Knauer* und *O. Stern*, Z. Physik **53**, 766 (1929). — *I. Estermann* und *O. Stern*, Z. Physik **61**, 95 (1930).
(7) *S. Valentiner*, Kali **6**, 1 (1912).
(8) *F. Koczy*, Wien. Ber., Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 427 (1939).
(9) *C. Doelter*, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV/2. Dresden 1929. S. 1050. — *St. Meyer* und *E. v. Schweidler*, Radioaktivität. Leipzig 1927. S. 534. — *O. Hahn*, Naturwiss. **20**, 86 (1932); Forschg. u. Fortschr. **11**, Nr. 33 (1935). — *O. Hahn* und *H. J. Born*, Naturwiss. **22**, 138 (1934); **24**, 27 (1936). — *H. J. Born*, Naturwiss. **24**, 73 (1936); Kali **28**, 41 (1936).
(10) *F. Hernegger*, Anz. d. Wien. Akad. Wiss. vom 19. I. 1933. — *F. Hernegger* und *B. Karlik*, Wien. Ber., Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 360 (1934).
(11) *G. Halledauer*, Wien. Ber., IIa, **134**, 39 (1925).
(12) *R. D. Evans*, Rev. Sci. Instruments **6**, 99 (1935).
(13) *O. Hahn*, S.-B. Preuß. Akad. Wiss., Berlin, XX (1932); Naturwiss. **20**, 86 (1932). — *O. Hahn* und *H. J. Born*, Naturwiss. **22**, 138 (1934); **24**, 27 (1936). — *H. J. Born*, Chem. d. Erde **9**, 66 (1934). — *O. Hahn*, Forschg. u. Fortschr. **11**, Nr. 33 (1935).
(14) *O. Hahn*, S.-B. Preuß. Akad. Wiss., Berlin, XXX (1930); Angew. Chem. **43**, 871 (1930). — *H. Käding*, Z. physik. Chem. A, **162**, 174 (1932). — *O. Hahn*, *H. Käding* und *R. Mumbrauer*, Z. Kristallogr. A, **87**, 387 (1934).
(15) *H. J. Born*, Kali **28**, 41 (1936); Naturwiss. **24**, 73 (1936); Chem. d. Erde **9**, 66 (1934).
(16) *W. Vernadsky*, C. R. Acad. Sci. **190**, 1172 (1930). — *V. Chlopin*, *B. Nikitin* und *I. D. Kurbatow*, Les travaux de l'Institut de l'État de Radium. Leningrad 1930 und 1933.
(17) *H. Botset*, Physics **5**, 276 (1934).
(18) *F. Behounek*, *O. Santholzer* und *F. Ulrich*, Nature **136**, 910 (1935).
(19) *F. Focke* und *J. Bruckmoser*, Tschermaks mineral. petrogr. Mitt. **25**, 43 (1906).
(20) *C. Doelter*, Das Radium und die Farben. Dresden 1910.
(21) *F. Giesel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 156 (1897).
(22) *H. Siedentopf*, Physik. Z. **6**, 855 (1905).
(23) *K. Przibram* und *M. Belar*, Wien. Ber., Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 157 (1923).
(24) *K. Przibram*, Wien. Ber., Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 188, Nr. 191a (1926); Nr. 196, Nr. 206, Nr. 211, Nr. 212 (1927); Nr. 223 (1928); Nr. 228b, Nr. 232 (1929); Nr. 237, Nr. 245 (1929); Nr. 255 (1930); Nr. 297a, Nr. 298, Nr. 300 (1932); Nr. 315 (1933); Nr. 346 (1934); Nr. 374a (1935); Z. Physik **20**, 196 (1923); **41**, 833 (1927); **68**, 403 (1931); Z. Elektrochem. **38**, 492 (1932). — *B. Zeckert*, Wien. Ber., Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 203 (1927). — *M. Haberfeld*, Wien. Ber., Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 308 (1933).
(25) *C. Doelter*, Wien. Ber. **120**, 83 (1911).
(26) *K. Przibram*, Z. Physik **68**, 403 (1931).
(27) *B. Wittjen* und *H. Precht*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1454 (1883).
(28) *H. J. Born*, Kali **28**, 41 (1936).
(29) Siehe beispielsweise: *F. Paneth*, Radioelements as Indicators. New York 1928. — *R. Ehrenberg* in: *W. Böttger*, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, I. Teil. Leipzig 1933. S. 333.
(30) *R. D. Evans*, *A. F. Kip* und *E. G. Moberg*, Amer. J. Sci (*Silliman*) [5] **36**, 241 (1938). — *E. Føyn*, *B. Karlik*, *H. Pettersson* und *E. Rona*, Medd. Oceanogr. Inst. No. 2, Göteborg (1939).

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

McClelland, J. A. C. und *Whalley, H. Kenneth* (London): The quantitative spectrographic analysis of solder, spelter, magnesium and aluminium alloys. Spectrochim. Acta **1**, 21 (1939).

Gatterer, A. und *Junkes, J.* (Astrophysikalisches Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte, Castel Gandolfo): Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Europium in Samarium. Spectrochim. Acta **1**, 31 (1939).

Michel-Lévy, A. und *Wyart, J.* (keine Ortsangabe): Synthèse de l'anorthite par pneumatolyse à l'aide d'explosifs brisants. C. R. Acad. Sci. **208**, 1030 (1939). Zwei Vergrößerungen.

Plank, E. (Budapest, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule): Kolorimetrische Bestimmung des Cers. Z. analyt. Chem. **116**, 312 (1939).

Poremski, V. und *Sannié, C.* (keine Ortsangabe): Sur le dosage de très faibles quantités de Ni, Zn, Pb et Hg par micro-électrolyse et spectrographie. Bull. Soc. Chim. France [5], **6**, 596 (1939).

Reith, J. F. und *van Dijk, C. P.* (Utrecht, Rijks Instituut voor de Volksgezondheid): Over de specifiteit van de loodbepaling met dithizon in het bijizonder naast thallium en bismuth. Chem. Weekbl. **36**, 341 (1939).

Reith, J. F. und *van Dijk, C. P.* (ebenda): De titratie van bismuth met dithizon. Chem. Weekbl. **36**, 343 (1939).

Schoeller, W. R. (Washington Singer Laboratories, University College of Exeter): Stannous chloride as a quantitative reagent for selenium and tellurium. Analyst **64**, 318 (1939).

---

[1] Umfaßt die Literatur des Zeitraumes vom 5. Mai bis 20. Juni 1939.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Z. Elektrochem.; Spectrochim. Acta; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Z.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Analyst; J. chem. Soc. London; Nature; C. R. Acad. Sci.; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; J. Amer. chem. Soc.; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; J. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Agostini, L. (keine Ortsangabe): Un appareil de mesure de chaleur spécifique des gaz opérant sur de très petits débits gazeux. C. R. Acad. Sci. **208**, 1490 (1939).

Goldschmidt, B. und *Djourkovitch, Olga* (Institut du Radium, Laboratoire Curie): Analyse chimique par la radioactivité artificielle. Dosage du dysprosium dans un fractionnement de terres yttriques. Bull. Soc. Chim. France [5], **6**, 718 (1939).

Hansen, L. und *Wülfert, K.* (Pharmakologisches Institut der Universität Stockholm): Ein einfacher und genauer Apparat zur Herstellung gleich großer Tropfen. Biochem. Z. **300**, 328 (1939).

Jolivet, H. und *Portevin, A.* (keine Ortsangabe): Sur la formation de structures granulaires dans le domaine supérieur de transformation des aciers. C. R. Acad. Sci. **208**, 1404 (1939).

Kohlschütter, V. und *Dürrenmatt, K.* (Bern, Chemisches Institut der Universität: Anorganische Abteilung): Prinzipien der genetischen Stoffbildung. 11. Mitteilung. Stofformung im Gasmedium. Helv. chim. Acta **22**, 457 (1939). Mikrokristallbilder.

Portevin, A. und *Jolivet, H.* (keine Ortsangabe): Sur le caractère spécifique des structures formées dans la décomposition fractionnée des austénites au refroidissement en fonction de la température du séjour isotherme. C. R. Acad. Sci. **208**, 1498 (1939). Zwei Bilder.

Sâlceanu, C. und *McCornick, H.* (keine Ortsangabe): Nouvelle méthode pour la détermination de la tension superficielle des liquides basée sur la pesée des gouttes tombantes. C. R. Acad. Sci. **208**, 1278 (1939).

Seigle, J. (Société Chimique de France, Section de Nancy): Observations micrographiques relatives aux cristallisations. Bull. Soc. Chim. France [5], **6**, 605 (1939). In der Zeitschrift findet sich nur der Titel der Arbeit und keinerlei Inhaltsangabe.

Vernon, W. H. J., Wormwell, F. und *Nurse, T. J.* (Chemical Research Laboratory Teddington, Middlesex): The thickness of air-formed oxide films on iron. J. chem. Soc. London **1939**, 621. Vergrößerungen.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[2]

v. Christiani, A. und *Anger, V.* (Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien): Über einen empfindlichen Nachweis von Ergosterin und über eine Unterscheidung von Ergosterin und Ergosterin-ester. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1124 (1939).

Fromageot und *Heitz* (Société Chimique de France, Section de Lyon): Méthode de dosage spécifique de la valine et de la leucine dans un mélange d'acides aminés quelconques. Bull. Soc. Chim. France [5], **6**, 611 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, VI, VII.

Indovina, R. und *Manfroi, F.* (Palermo, Istituto di Chimica generale de la R. Università): Azione riducente dell'acido ascorbico sul chloriro mercurico. Gazz. chim. Ital. **69**, 117 (1939).

Kägi, H. und *Miescher, K.* (Wissenschaftliche Laboratorien der Ciba, Basel, Pharmazeutische Abteilung): 83. Über Steroide. (20. Mitteilung.) Eine neue Farbreaktion in der Steroidreihe. Beiträge zu ihrem Chemismus. Helv. chim. Acta **22**, 683 (1939).

Mejbaum, Wanda (Medizinisch-chemisches Institut der Universität Lwów [Lemberg]): Über die Bestimmung kleiner Pentosemengen, insbesondere in Derivaten der Adenylsäure. Z. physiol. Chem. **258**, 117 (1939). Verwendung der *Dial*schen Farbreaktion zur Bestimmung von 1 bis 20 γ Pentose pro 1 ccm.

Täufel, K., Thaler, H. und *Widmann, G.* (Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, und Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Karlsruhe): Vorkommen und Bestimmung von Squalen in pflanzlichen und tierischen Fetten. Biochem. Z. **300**, 354 (1939). Neben der Beschreibung der Mikromethodik sind Vergrößerungen gezeigt.

Wille, F. (Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München): Synthese der 1,4-Diketoadipinsäure und ihre biologische Bedeutung. Liebigs Ann. Chem. **538**, 237 (1939). Mit Vergrößerungen und biologischen Auswertungen.

Yamafuji, Kazuo und *Yoshida, Tadashi* (Institut für Biochemie am Kaiserl. Institut für Zuckerforschung in Tainan, Japan): Eine Mikromethode zur Zuckerbestimmung mittels α-Naphthol. Biochem. Z. **301**, 61 (1939).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Ackermann, D. und *Wachsmuth, W.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Würzburg): Zur Wirkungsweise des Histamins. Z. physiol. Chem. **258**, 28 (1939).

De la Bernardie, A.-M. (keine Ortsangabe): De l'existence d'un antagonisme entre la thyroxine et les vitamines. C. R. Acad. Sci. **208**, 1170 (1939).

Chen, A. L. und *Chen, H. K.* (Department of Biochemistry, Indiana University School of Medicine and Lilly Research Laboratories, Eli Lilly and Compagny, Indianopolis, Indiana, U. S. A.): Harmine, the alcaloid of caapi. Quarterly J. Pharmacy and Pharmacology **12**, 4 (1939).

Claudatus, I. und *Botezatu, M.* (Institut für medizinische und biologische Chemie, Jassy, Rumänien): Genaue Mikrobestimmung des Harnstoffs in biologischen Flüssigkeiten durch Oxydation des Dixanthylharnstoffs mit Jodat. Biochem. Z. **300**, 325 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Biochemical J.; Bull. Soc. Chim. biol.; C. R. Soc. Biologie; J. biol. Chemistry; J. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Dixon, M. und *Zerfas, L. G.* (Biochemical Laboratory, Cambridge): Lactic dehydrogenase and cytochrome. Nature **143**, 557 (1939).

v. Euler, H., Schlenk, F., Melzer, L. und *Högberg, B.* (Biochemisches Institut der Universität Stockholm): Nicotinsäureamid und Cozymase in normalen und in avitaminotischen Ratten. Z. physiol. Chem. **258**, 212 (1939).

Freudenberg, K. und *Ploetz, Th.* (Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide und Chemisches Institut der Universität Heidelberg): Über die Verschiedenheit von Cellulase und Lichenase. 1. Mitteilung über den enzymatischen Abbau polymerer Kohlenhydrate. Z. physiol. Chem. **259**, 19 (1939).

Góth, A. (Department of Int. Medicine, Count Albert Apponyi Polyclinic, Budapest): A new method of the determination of saturation by vitamine C. Nature **143**, 557 (1939).

Hartelius, V. (Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen): Steigerung der Wuchsstoffwirkung der Bierwürze durch Behandlung mit Alkali oder Salzsäure. Biochem. Z. **300**, 381 (1939).

Heyns, K. (Forschungsabteilung der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt): Bestimmung von Vitamin B_1 mittels Hefe-Test. Z. physiol. Chem. **258**, 219 (1939).

Hopkins, F. G., Lutwak-Mann, C. und *Morgan, E. J.* (Biochemical Laboratory, Cambridge): Activity of the succinic dehydrase. Nature **143**, 556 (1939).

Kayser, F. und *Mathieu, C.* (Société Chimique de France, Section de Nancy): Technique du dosage du cholésterol par oxydation chromique. Bull. Soc. Chim. France [5], **6**, 715 (1939). Die Technik ist zur Bestimmung von Bruchteilen von Milligrammen geeignet.

Kruyk, K. und *Klingmüller, V.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Berlin): Über Vorgänge bei der alkoholischen Gärung der lebenden Hefe. Biochem. Z. **300**, 343 (1939).

Lavollay, J. und *Laborey, Françoise* (keine Ortsangabe): Caractérisation de la lactoflavine produite par *Aspergillus niger V. Tgh.* partiellement carencé en magnésium. C. R. Acad. Sci. **208**, 1056 (1939).

Lemos, Adamantios (keine Ortsangabe): Essais de quelques substances comme précurseur de l'acide ascorbique. C. R. Acad. Sci. **208**, 946 (1939).

Ludwig, W. und *v. Mutzenbecher, P.* (Biochemisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Frankfurt a. M. — Höchst): Die Darstellung von Thyroxin, Monojodtyrosin und Dijodtyrosin aus jodiertem Eiweiß. Z. physiol. Chem. **258**, 195 (1939). Vergrößerungen.

Nielsen, N. und *Hartelius, V.* (Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen): Untersuchungen über das Zusammenwirken von Aneurin und β-Alanin als Wuchsstoffe für Hefe in Verbindung mit Asparagin und Glutaminsäure. Biochem. Z. **301**, 125 (1939).

Nordbö, R. (Physiologisches Institut der Universität Oslo): Bestimmung der Calciumionenkonzentrationen im Ultrafiltrat von biologischen Flüssigkeiten. Biochem. Z. **301**, 58 (1939).

Randoin, L. und *Leblond, C.-P.* (keine Ortsangabe): Nouvelle méthode biochimique de dosage de la vitamine C. C. R. Acad. Sci. **208**, 941 (1939).

Reindel, F. und *Fleischmann, O.* (Institut für landwirtschaftliche Technologie Weihenstephan): Zur Kenntnis der Bestimmung des Vitamins B_2 (Lactoflavin) in Hefe. Biochem. Z. **301**, 99 (1939).

Schwaibold, J. und *Lesmüller, A.* (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie. München): Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei und Zink mit Dithizon mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. II. Die Veraschung. Biochem. Z. **300**, 331 (1939).

Sperber, E. und *Runnström, J.* (Wenner-Gren-Institut für experimentelle Biologie der Universität Stockholm): Über die Konkurrenz einiger Substrate um die Enzyme der lebenden Zellen der Bäckerhefe. Biochem. Z. **300**, 373 (1939).

Täufel, K., Thaler, H. und *Widmann, G.* (Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, und Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Karlsruhe): Vorkommen und Bestimmung von Squalen in pflanzlichen und tierischen Fetten. Biochem. Z. **300**, 354 (1939). Neben der Beschreibung der Mikromethodik sind Vergrößerungen gezeigt.

Wille, F. (Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München): Synthese der 1,4-Diketoadipinsäure und ihre biologische Bedeutung. Liebigs Ann. Chem. **538**, 237 (1939). Mit Vergrößerungen und biologischen Auswertungen.

Woker, G. und *Antener, Ilse* (Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Bern): Die Furfurolreaktion des Vitamins D_2 und von Hormonen der Nebennierenrinde, des Corpus luteum, der Androsteron- und der Testosterongruppe in ihren Beziehungen zu konstitutiven Faktoren. Helv. chim. Acta **22**, 511 (1939).

Yamafuji, K., So K. und *Tin, H.* (Institut für Biochemie am Kaiserlichen Institut für Zuckerforschung in Tainan, Japan): Photochemische Autoxydation und biologische Wasserzersetzung. Biochem. Z. **300**, 414 (1939).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Ackermann, D. und *Fuchs, H. G.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Würzburg): Zur Frage des Vorkommens von Histamin im normalen Harn. Z. physiol. Chem. **258**, 32 (1939).

Baines, E. J. und *Wien, R.* (Biological Laboratory, Pharmaceutical Specialities [May & Baker] Ltd., and the Pharmacological Laboratory, College of the Pharmaceutical Society): The absorption and excretion of 2-sulphanilyl-aminopyridine. Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmakology **12**, 4 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wien. klin. Wschr.; Wien. med. Wschr.; Klin. Wschr.; Münch. med. Wschr.; Dtsch. med. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

Carroll, Mary Jordan (Rosary College Unit of the Institutum Divi Thomae, Rosary College, River Forest, Illinois): A difference in response of normal and tumor tissue. Nature **143**, 684 (1939).

v. Christiani, A. und *Anger, V.* (Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien): Über einen empfindlichen Nachweis von Ergosterin und über eine Unterscheidung von Ergosterin und Ergosterinester. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1124 (1939).

Cristol, P., Fourcade, J. und *Benezech, C.* (Société chimique de France, Section de Montpellier): Sur l'élimination cutanée de l'arsenic. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 610 (1939).

Gillman, J. und *Stein, H. B.* (Department of Anatomy and Clinical Pathology, University of Witwatersrand, Johannesburg): Quantitative inhibition of oestrone by progesterone in the baboon with reference to this phenomenon in other animals. Nature **143**, 559 (1939).

Havemann, R., Jung, F. und *v. Issekutz* jun., *B.* (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Bestimmung von Methämoglobin im Blut mit dem lichtelektrischen Kolorimeter. Biochem. Z. **301**, 116 (1939).

Iwatsuru, Ryuzo und *Nanjo, Kimio* (II. Medizinische Klinik der Kaiserlichen Universität zu Osaka): Studien über die Phosphatase. VIII. Mitteilung. Über die Phosphatasenaktivität des Blutes, Serums und Harns bei myeloischer Leukämie. Biochem. Z. **300**, 422 (1939).

Iwatsuru, Ryuzo und *Nanjo, Kimio* (ebenda): Studien über die Phosphatase. IX. Mitteilung. Über den Einfluß von Ultraviolett-, Ultrarot- und Röntgenstrahlen auf die Phosphatase. Biochem. Z. **300**, 429 (1939).

Iwatsuru, Ryuzo, Minami, Yoshihiko und *Nanjo, Kimio* (ebenda): Studien über die Phosphatase. XI. Mitteilung. Über die Phosphatasewirkung des Blutes sowie des Serums bei klinischer und experimenteller Eosinophilie. Biochem. Z. **301**, 23 (1939).

Kayser, F. und *Mathieu, C.* (Société chimique de France, Section de Nancy): Technique du dosage de cholésterol par oxydation chromique. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 715 (1939). Die beschriebene Technik ist zur Bestimmung von Bruchteilen von Milligrammen geeignet.

Noyons, E. C. (Eindhoven, Laboratorium R. K. Binnen-Ziekenhuis): Onderzoekingen over de quantitatieve bepaling van kreatinine en kreatine. 2e Mededeeling: Kreatinine in bloed. Chem. Weekbl. **36**, 384 (1939).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Carey, M. W., Konnerth, R. A. und *Schoetzow, R. E.* (Analytical Department of the Chemical and Pharmaceutical Laboratories, E. R. Squibb & Sons, Brooklyn, New York): Determination of arsenic in bismuth salts. J. Amer. Pharmac. Assoc. **28**, 83 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges.; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland; Pharmac. Weekbl.; siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

Leblanc, F. J. und *Lee, C. O.* (South Dakota State College, Division of Pharmacy, and Purdue University, School of Pharmacy): A study of the toxic principles of red squill. J. Amer. Pharmac. Assoc. **28**, 151 (1939).

Rothlin, E. (Basel): Zur Pharmakologie der Strophantintherapie mit besonderer Berücksichtigung des k-Strophantosids. Münch. med. Wschr. **86**, 762 (1939).

Ruyssen, R. G. (Rijksuniversiteit te Gent. Laboratorium voor Artsenijbereidkunde): De dispersieproblemen in der artsenijbereidkunde. Pharmac. Zentralhalle **76**, 225 (1939).

Stoll, A. (Basel): Über k-Strophantosid. Münch. med. Wschr. **86**, 761 (1939). Eine Vergrößerung.

Taub, H. und *Zweig, S.* (Columbia University College of Pharmacy, Department of Materia Medica): Microscopy of waxes and wax constituents. J. Amer. Pharmac. Assoc. **28**, 135 (1939). Eine Anzahl von Vergrößerungen.

Wagenaar, G. H. (Rotterdam): Mikrochemische alkaloidreacties met een nieuw loodjodide bevattend reagens. Pharmac. Zentralhalle **76**, 276 (1939).

Wagner-Jauregg, Th. (Forschungsinstitut für Chemotherapie, Frankfurt a. M.): Die chemische Erforschung bakterieller Toxine. Angew. Chem. **52**, 389 (1939).

Wilson, Ch. O. und *Rising, L. W.* (George Washington University, School of Pharmacy, Washington D. C., and University of Washington, Seattle, Washington): A method for extracting alcaloids in toxicological analysis. J. Amer. Pharmac. Assoc. **28**, 146 (1939).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Bertrand, G. und *Silberstein, L.* (keine Ortsangabe): Sur la teneur du sol en bore. C. R. Acad. Sci. **208**, 1453 (1939).

Castagnon, R. (Laboratoire Municipal de Biologie Bordeaux): Dosage des graisses dans la farine et dans le pain. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 620 (1939).

Diemair, W., Strohecker, R. und *Keller, H.* (Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.): Beitrag zur Kenntnis flüchtiger Schwefelverbindungen. Z. analyt. Chem. **116**, 385 (1939).

Grohmann, H. (Chemische Kreisuntersuchungsanstalt Speyer a. Rh.): Direkte Bestimmung von Chlor im Wein und sein Gehalt bei Pfälzer und ausländischen Weinen. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 482 (1939).

Herd, M. (Chemical and City Analyst's Department 20, Trongate, Glasgow, C. 1.): The proportion of copper in tomato purée. Analyst **64**, 346 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Z. Unters. Lebensmittel; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

Hill, R. und *Bhagvat, K.* (School of Biochemistry, Cambridge): Cytochrome oxydase in flowering plants. Nature **143**, 726 (1939).

Kausche, G. A., Pfankuch, E. und *Ruska, H.* (Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft und Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.): Die Sichtbarmachung von pflanzlichem Virus im Übermikroskop. Naturwiss. **27**, 292 (1939). Eine Reihe von Aufnahmen.

Maier, W. (Institut für Pflanzenkrankheiten der Versuchs- und Forschungsanstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau, Geisenheim a. Rh.): Die Kupferbestimmung nach Schachkeldjan mit Hilfe des lichtelektrischen Kolorimeters nach Dr. *B. Lange*. Z. analyt. Chem. **116**, 410 (1939).

Nydahl, Folke (Uppsala, Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Schwedens): Die Bestimmung des Kupfers im Rauhfutter nach der Diäthyldithiocarbamatmethode. Z. analyt. Chem. **116**, 315 (1939).

Obaton, F. (keine Ortsangabe): Influence de la colchicine sur le développement de *Photobacterium phosphoreum*. C. R. Acad. Sci. **208**, 1536 (1939).

Robinson, K. L. (The Chemistry Department, The West of Scottland Agricultural College, Glasgow, C. 2): A method for the determination of small quantities of boron in plant material. Analyst **64**, 324 (1939).

Rudra, M. N. (Department of Medical Chemistry, Prince of Wales Medical College Patna): Manganese content of indian foodstuffs and other materials. J. Ind. chem. Soc. **16**, 131 (1939).

Scheer, K. (Städtisches Kinderheim und Krankenhaus, Frankfurt a. M.): Schädigt die Ultraviolettbestrahlung der Milch ihren Vitamin-C-Gehalt? Münch. med. Wschr. **86**, 603 (1939).

Schormüller, J. (Abteilung Biochemie des Reichsgesundheitsamtes Berlin-Dahlem): Über das Vorkommen von Vitamin B_2 (Lactoflavin). III. Mitteilung. Vitamin B_2 in Nährhefen und Hefe-Vitaminextrakten. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 459 (1939).

Warcollier, G. und *Tavernier, J.* (Société chimique de France, Section de Caën Rouen): Réactions pour la recherche de l'acroléine dans les eaux-de-vie de cidre et de poiré animales. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 598 (1939).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Bertrand, G. (keine Ortsangabe): Sur la quantité de zinc contenue dans l'eau de mer. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 697 (1939).

Braida, A. (Spinnstoff G. m. b. H., Berlin, Hauptverwaltung Schwarza a. d. Saale): Wissenschaftliche und betriebstechnische Entwicklung der Caseinfasererzeugung. Angew. Chem. **52**, 341 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Spectrochim. Acta; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und in Abschnitt IX.

Deflandre, G. (keine Ortsangabe): Les stéphanolithes représentants d'un type nouveau de coccolithes du Jurassique supérieure. C. R. Acad. Sci. **208**, 1331 (1939).

Jesser, H. und *Thomae, E.* (Chemisches Untersuchungsamt der Stadt der Auslandsdeutschen Stuttgart): Jod-Luft-Untersuchungen. Z. analyt. Chem. **116**, 305 (1939).

Michel-Lévy, A. und *Wyart, J.* (keine Ortsangabe): Synthèse du quartz, par pneumatolyse, à l'aide d'explosifs brisants. Formation d'inclusions liquides à libelle mobile. C. R. Acad. Sci. **208**, 1594 (1939).

Scheibe, G. und *Martin, J.* (Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München): Über eine neue Anwendung der Emissionsspektroskopie zur lokalen Mikroanalyse. I. Mitteilung: a) Apparatives, b) Vorläufige Ergebnisse. Spectrochim. Acta **1**, 47 (1939).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Agostini, L. (keine Ortsangabe): Un appareil de mesure de chaleur spécifique des gaz opérant sur de très petits débits gazeux. C. R. Acad. Sci. **208**, 1490 (1939).

Carter, S. R. und *Record, B. R.* (University of Birmingham, Edgbaston): The osmotic pressure of solutions of polysaccharide derivatives. Part I. A new form of osmometer. J. chem. Soc. London **1939**, 660.

Havemann, R. (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Ein neues lichtelektrisches Kolorimeter. Biochem. Z. **301**, 105 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Spectrochim. Acta; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Microchemical Sub-Group, Philadelphia Section, of the American Chemical Society

The first meeting for 1938–39 of the Microchemical Sub-group of the Philadelphia Section, American Chemical Society, was held at the Franklin Institute on October 20, 1938 under the chairmanship of Dr. *Herbert K. Alber*. The speaker was Dr. *George L. Royer* of the Calco Chemical Company who spoke on the "Use of Color Photography in Research".

The underlying principles of the additive process of color photography as used in Dufaycolor film, and the subtractive process as made use of in Kodachrome film was described. The use of color photography in various branches of research was clearly brought out by slides showing tissue sections, dyed fibers, crystalline precipitates and mineralogical specimens under polarized light. The speaker emphasized that the object was not so much to reproduce the original colors as to use color as a method of differentiating between various materials being photographed. A series of phase diagrams, in which certain temperatures were identified with definite colors, permitted one to follow a whole group of tests with ease.

The second meeting of the Microchemical Sub-group was held at the Franklin Institute on November 17, 1938 in conjunction with the whole Philadelphia Section. The speaker of the evening was Dr. *Clyde W. Mason*, Professor of Chemical Microscopy at Cornell University.

In describing the methods of chemical microscopy, the speaker laid "emphasis on a different kind of approach to chemical problems, an approach which involves the study of small-scale features and their effect on a chemical problem". The first and most obvious use of a microscope is to get merely a "close up" of a material. Often this close-up picture will give much more information than can be derived from other measurements. The examination of emulsions, giving particle size, and particle-size distribution, is an application of the microscope, in the absence of which other measurements are quite useless. Chemical microscopy, however, has developed into a series of techniques which are more than mere examination of the structure of a material on a small scale. Testing and analytical procedures have been developed which are invaluable in the examination and identification of papers, textiles, fibers, woods, metals, and chemicals. In qualitative analysis on the microscope stage, the chemist comes vis-a-vis with the material he is examining. Polarized light, a powerful tool in the examination of crystals under the microscope, can be used for such diversified purposes as the determ-

ination of the end-point of the nitration of cellulose, and the differentiation between natural silk and the recently developed polyamide synthetic silk. The talk was concluded by several "action" microprojections of crystallizing materials, illustrating the unique appearance of the eutectic of phthalic anhydride and naphthalene as it crystallized into the interstices of the crystalline mass, and the purification of a crystal by rejection of foreign material into the melt as it crystallized, and the inclusion of foreign bodies in rapid crystallization. These and other studies indicate that the chemical microscope is a powerful tool for gathering data not obtainable by other means, particulary in the study of phase changes.

The Microchemical Sub-group held its third meeting at the Philadelphia College of Pharmacy and Science on February 15, 1939. Chairman *Alber* opened the meeting and announced that the Division of Microchemistry would welcome all present at its meeting in Baltimore in April.

The first speaker of the evening was Dr. *G. E. Seil* who gave an informal talk on the application of optical methods in the study of refractories. He pointed out that neither the chemical analysis nor the petrographic examination of a thin section of a mineral gives the complete story of mineral composition. Each determination must be used to supplement the other. Thin sections of mineral were shown *in toto* in a special projector developed by the speaker and equipped with a polarizer and rotating analyzer of polaroid, a rotating selenite wave plate holder, and a rotating stage. The instrument has applications in many fields for study, demonstration and photographic purposes. A motion picture was shown, in both color and black and white film, of the Microchemical Laboratory of the American Medical Association and the application of certain microtechniques used in that laboratory for the identification of compounds.

Following that, Dr. *Alber* showed some interesting Kodachrome slides of crystalline precipitates, minerals, and analytical tests used in microanalysis, many of which were taken in polarized light by Dr. *Kelley* and the speaker.

Mr. *Wardlaw Hammond* then gave a talk, accompanied by slides, on his experiences with the photographing of diatoms, upon the study of which he has spent many years. The speaker stressed the importance of resolution and its application to critical photography.

After enjoying light refreshments the group adjourned to one of the laboratories of the College where the essential apparatus for qualitative and quantitative microanalysis was exhibited. This display was under the supervision of Dr. *Arthur Osol* and Mr. *William H. B. Hughes.*

The fourth meeting of the Microchemical Sub-group was held at the Philadelphia College of Pharmacy and Science on March 29, 1939. An informal dinner preceded the meeting. Dr. *A. A. Benedetti-Pichler* of New York University spoke on "Inorganic Microanalysis".

He pointed out that in practical analysis the performance of fusions is frequently required as a preliminary to the solution of the sample. An analysis of glazes of antique origin required careful removal of the unglazed portion and subsequent fusion of the remainder in a manner which made it possible to dissolve the resulting melt in a small volume of solvent. Beads of the flux were fused on the end of straight platinum wires, the diameters

of which were chosen so as to conform to the amount of flux required. While the analysis of milligram samples hardly requires the use of the microscope, most operations on the microgram scale need continuous microscopical observation. The reagents and most of the apparatus used are assembled on a small glass slide, which is placed in a moist chamber to prevent the otherwise rapid evaporation of the small volumes of solutions. Working procedures were described in the analysis of 0,01 cu.mm. of a solution containing 0,1 μg. of antimony and 0,01 μg. of bismuth. The speaker mentioned the work which had been done on establishing the limits of identification of the customary chemical confirmatory tests, performed with the aid of a modern micromanipulator. Theoretical postulations were derived governing the substitution of an ordinary analytical balance for a microbalance in quantitative microanalytical procedures. It was found, by a systematic investigation, that by merely increasing the weight of the sample threefold, substitution of an analytical balance having a precision of 25 micrograms, for a standard microbalance was possible in most cases. The lecture was illustrated with numerous lantern slides and an interesting discussion of the subject followed.

The last of the spring meetings of the Microchemical Sub-group was held at the Franklin Institute on April 20, 1939. It was opened by Chairman *Alber*, who, after a few remarks regarding the activity of the Division of Microchemistry at the Baltimore Meeting of the American Chemical Society, introduced the first speaker of the evening, Professor *E. C. Wagner* of the University of Pennsylvania. The discussion topic was: "Some Experiences with Semi-macro Methods".

Professor *Wagner* mentioned some of the difficulties that were overcome in his experience with the analyses of compounds containing nitrogen or halogen. In the micro-Kjeldahl method the loss of ammonia during the expulsion of the first few bubbles of the gas may be prevented to a large extent by using a delivery tube containing small holes. The bubbles are so broken up that the smaller quantities of ammonia contained in them are more readily absorbed in the acid. A special trap was also devised for the purpose of keeping back any alkali that tended to pass over during the distillation. The liberated ammonia is collected in a definite volume of boric acid solution and titrated to an end-point corresponding to a previously obtained color standard.

The second speaker of the evening was Professor *Floyd T. Tyson* of Temple University who spoke of his experience with the determination of carbon and hydrogen, and that of nitrogen according to the method of *Dumas*. For weighing purposes a Kuhlmann semi-micro balance with a magnetic damping device of Seederer-Kohlbusch was used.

Both of the speakers showed some of the apparatus which had been used in the experimental work, and Professor *Tyson* illustrated his talk with lantern slides.

After the lively discussion which followed the presentation of the subjects, the following officers were elected for the ensuing year: *Arthur Osol*, chairman; *Clyde W. Nash*, vice-chairman; *William G. Batt*, secretary.

William G. Batt, Secretary.

Le Centre de Microchimie de Bruxelles.

Un centre de microchimie a récemment été créé à l'Université de Bruxelles, grâce à la généreuse intervention d'un groupe d'industriels et de l'Université elle-même, répondant à l'initiative d'un comité composé de personnalités académiques et industrielles.

Ce centre s'est imposé comme but de promouvoir en Belgique la pratique de la microchimie et des méthodes microanalytiques, en organisant l'enseignement de ces méthodes et en effectuant éventuellement des recherches dans ces domaines.

C'est Mlle. *A. Lacourt*, Agrégée de l'Université qui en a assumé l'organisation ainsi que les charges inhérentes à son fonctionnement.

Le centre acceuille les candidats désireux de s'initier à la microchimie, qu'il s'agisse d'étudiants ou de chimistes appartenant à l'industrie. Il est dès à présent équipé en ce qui concerne les principales méthodes microchimiques générales, l'analyse organique élémentaire et fonctionnelle.

Un des buts du centre est la réalisation de recherches dans le domaine microchimique. Cette orientation lui a permis d'obtenir le bienveillant appui du Fonds National de la Recherche Scientifique, au titre: Science — Industrie.

A l'instar de ce qui se passe dans d'autres pays, répondant en cela au désir des industriels souscripteurs, le centre cherchera à développer la collaboration de la science et de l'industrie dans le domaine microchimique. On sait que cette collaboration produit les meilleurs résultats à l'étranger, notamment aux États-Unis.

Un des aspects de cette collaboration consiste à mettre à la disposition des chimistes de l'industrie préalablement initiés à la microchimie, l'outillage du centre, pour leur permettre de résoudre des problèmes donnés.

Le centre se charge éventuellement aussi d'effectuer des analyses et des recherches d'ordre microchimique pour compte de tiers.

Le centre est outillé ou sur le point de l'être pour la recherche et l'enseignement dans les domaines suivants:

I. Microchimie qualitative en général (micro recherche élémentaire et fonctionnelle).

II. Microchimie préparative.

III. Microanalyse élémentaire par oxydation du carbone et de l'hydrogène, de l'azote (*Dumas* et *Kjeldahl*), du soufre (méthodes de *Carius*, tube de perles, volumétrique et gravimétrique etc.), des halogènes (différentes méthodes volumétrique et gravimétrique), du phosphore, de l'arsenic, des métaux par électrolyse (argent, cuivre, mercure etc.).

IV. Microanalyse élémentaire par hydrogénation (*micro-ter Meulen*). Dosages de l'oxygène, de l'azote, du soufre, des halogènes, du cadmium, de l'arsenic, du zinc et du mercure.

V. Microanalyse fonctionnelle: microdosages du carboxyle, des acides aminés, de l'hydrogène mobile, du méthoxyle, thiométhyle, méthylimide, de l'acétyle, de la double soudure etc.

VI. Microdéterminations de quelques constantes physiques de corps organiques: point d'ébullition, point de fusion, indices de réfraction, densité, température critique, poids moléculaire etc.

Buchbesprechungen.[1]

Spectrochimica Acta. Ein Forschungsarchiv. Band 1. Heft 1. Mit 54 Abb. 92 S. Berlin: Julius Springer. 1939. Preis (des vorliegenden Heftes) RM 8,60.

Fünf führende Fachleute auf dem Gebiete der Spektroskopie und ihrer praktischen Anwendungen aus verschiedenen Ländern (*R. Breckpot,* Louvain, *A. Gatterer,* Castel Gandolfo, *W. Gerlach,* München, *G. Scheibe,* München, *F. Twyman,* London) haben sich zur Herausgabe einer neuen Zeitschrift, der „Spectrochimica Acta", zusammengefunden, deren erstes Heft nun vorliegt. Der künftige Umfang eines Bandes soll 40 bis 50 Bogen betragen. Bei der großen Bedeutung, die die Spektralanalyse für die Mikrochemie besitzt — handelt es sich doch vielfach um ganz ähnliche Probleme, deren Lösung auf verschiedenen Wegen in Angriff genommen wird —, darf wohl angenommen werden, daß eine etwas ausführlichere Besprechung dieser neuen Zeitschrift das Interesse der Mikrochemiker finden wird.

Obwohl sich heute im Fachmann öfters der Wunsch regt, die Fülle der bestehenden naturwissenschaftlichen Zeitschriften etwas eingeschränkt zu sehen, so bestand doch schon seit längerer Zeit für das so umfassende Gebiet der Spektroskopie das Bedürfnis nach einem eigenen Veröffentlichungsorgan und die neugegründete Zeitschrift wird wohl freudig begrüßt werden: nicht nur von dem engeren Kreis der Fachleute, sondern insbesondere auch von all denen, die nicht selbst auf diesem Gebiete tätig sind, für die aber die Spektroskopie, vor allem die Spektralanalyse, ein wichtiges Hilfsmittel darstellt, und die bis jetzt gezwungen waren, sich die einschlägige Literatur mühsam aus den verschiedensten Zeitschriften und Berichten zusammenzusuchen. — Die „Spectrochimica Acta" nennen sich ein „Forschungsarchiv" und versprechen, nach dem ersten Heft zu urteilen, dies tatsächlich zu werden. Der Inhalt zerfällt in zwei Teile: eine Anzahl längerer Originalarbeiten (im vorliegenden Heft sind es fünf, vier in deutscher, eine in englischer Sprache) und einen Referatenteil. Dieser wieder gliedert sich in mehrere Abschnitte (Bücher und zusammenfassende Berichte; Apparate; Physik der Lichtquellen; Physik der Spektren; Analytische Methoden; Analytische Untersuchungen), so daß die 34 knappen, klaren, von führenden Fachleuten in deutscher, englischer und französischer Sprache abgefaßten Referate sehr übersichtlich angeordnet sind. Außerdem ist ein Autorenverzeichnis des Referatenteiles beigegeben. Die Berichterstattung erfolgt sehr rasch: Die besprochenen Arbeiten stammen fast ausschließlich aus dem Jahre 1939.

[1] Da die Zeitschrift „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta" vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.

Um das Interesse, das auch den Originalmitteilungen für die Mikrochemie zukommt, zu illustrieren, seien noch ein paar Einzelheiten über einige Arbeiten des ersten Heftes angeführt. Eine Arbeit von *G. Scheibe* und *J. Martin* (München) beschäftigt sich mit einer neuen Anwendung der „Emissionsspektroskopie zur lokalen Mikroanalyse". Es wird gezeigt, wie durch geeignete Versuchsbedingungen eine Fläche von weniger als 0,02 mm im Durchmesser zur Anregung kommt. Die Untersuchungsstelle kann natürlich beliebig verändert werden, und so kann durch gleichzeitige Bewegung der Probe und der photographischen Platte am Spektrographen ein „Fahrspektrogramm" aufgenommen werden, d. h. die Veränderungen der Zusammensetzung beispielsweise einer Legierung längs einer bestimmten Linie auf der Oberfläche studiert werden. — Eine andere Arbeit wiederum (von *A. Gatterer* und *J. Junkes*, Castell Gandolfo) handelt von der quantitativen Bestimmung kleinster Mengen Europium in Samarium. Jeder Chemiker weiß, wie ungemein schwierig die saubere Trennung benachbarter seltener Erden und der Reinheitsnachweis solcher Proben ist. Die Ausarbeitung und Darstellung einer „Routinemethode", die eine solche Reinheitsprüfung mit einem verhältnismäßig geringen Zeit- und Muheaufwand auf spektralanalytischem Wege gestattet, ist daher eine wertvolle Hilfe für den Mikrochemiker, stehen doch wegen der Kostbarkeit des Materials nur immer sehr kleine Mengen zur Verfügung. — Eine dritte Arbeit entwickelt eine quantitative spektrographische Methode zur Analyse von Lötsubstanz und verschiedenen Magnesium- und Aluminium-Legierungen.

Unter den Mitarbeitern sind viele Namen von internationalem Klang, wie *W. F. Meggers* (Washington), *H. Kaiser* (Jena), *A. Fowler* (London) und viele andere mehr, genannt.

B. Karlik-Wien.

Hartwig Klut: **Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle.** 7., vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 41 Abb. IV u. 201 S. Berlin: Julius Springer. 1938. RM. 8,70.

Die siebente Auflage dieses längst bekannten, ausgezeichneten Buches ist, der neuesten Entwicklung der Untersuchung von Trinkwasser und Brauchwasser entsprechend, umgearbeitet worden, ohne daß der Umfang des Buches wesentlich vergrößert worden ist. Er beträgt nunmehr 201 Seiten.

Insbesondere die Abschnitte über Wasserstoffionenkonzentration sowie über die Einwirkung der Wässer auf Metalle, Mörtel und Beton sind fast völlig neugestaltet worden. Die Anforderungen an Bade- und Kühlwasser sind berücksichtigt, aber auch das „schwere Wasser" und die Fluoride. Das neue Schrifttum auf dem Gebiete der Trink- und Brauchwasserfragen ist eingehend verwertet und ausführlich angegeben, so daß der Leser sich einen vollkommenen Überblick über den derzeitigen Stand dieses Wissensgebietes verschaffen kann.

Es ist daher dieses Buch in seiner neuen Auflage für alle, die auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung und -beurteilung tätig sind, ein ausgezeichneter, wohl unentbehrlicher Behelf.

A. Franke-Wien.

Anton Lübke: **Das deutsche Rohstoffwunder.** Wandlungen der deutschen Rohstoffwirtschaft. 2. Aufl. Mit 32 Bildtafeln. 556 S. Stuttgart: Verlag für Wirtschaft und Verkehr, Forkel und Co. 1938. RM 6,80, geb. RM 9,80.

In dem vorliegenden Werk ist ein riesiges Tatsachen- und statistisches Material verarbeitet. Um nur den hauptsächlichsten Inhalt zu nennen,

werden behandelt: die Kohle als Lieferant zahlreicher Rohstoffe, die Auswirkungen der Verwendung von Schwermetallen auf die deutsche Industrie, das neue Zeitalter der Leichtmetalle, der Wald und die von ihm gelieferten Rohstoffe, deutsches Erdöl, Ölgewinnung durch Verschwelung und Verkokung der Kohle, Kohlehydrierung, Gasantrieb für Kraftwagen, Kohlenstaubmotor, Bernstein, Farben, Lacke, Kunststoffe, künstlicher Kautschuk, deutsche Rohstoffe für die Textilwirtschaft, Leder, Kunstleder, Gerbstoffe aus Wäldern, Züchtung von Edelpelztieren, Gewinnung von Neuland, Düngung, Kartoffel und Zucker, Fettgewinnung, Viehfutterernte, Schädlingsbekämpfung, Wiedergewinnung von Rohstoffen aus Abfällen verschiedener Art sowie aus Abwässern, Müllverwertung.

Im Zeitalter des Vierjahresplanes, da sich der Einfluß der Chemie überall geltend macht, wird das behandelte Thema nicht nur bei Chemikern, sondern auch bei vielen Nichtfachgenossen großes Interesse finden. Es ist jedoch zu hoffen, daß die nächste Auflage des Buches sprachliche Unebenheiten ausmerzen wird.

F. Hecht-Wien.

Chemische Analysen-Methoden (Schiedsanalysen) für Aluminium und Aluminium-Legierungen. Herausgegeben vom Bureau International des Applications de l'Aluminium, Paris. Bearbeiter der deutschen Ausgabe: *P. Urech*. Mit 2 Abb. 68 S. Berlin: Aluminium-Zentrale G. m. b. H., Abt. Verlag. 1938. RM 5,—.

Ein internationales Komitee aus Chemikern der Aluminium-Produzenten hat die Aufgabe übernommen, für die Analyse des Handelsaluminiums und der wichtigsten handelsüblichen Legierungen Methoden auszuwählen, über die derart einwandfreie Erfahrungen vorliegen, daß sie für Schiedsanalysen benutzt werden können. Die bisherigen Ergebnisse der Arbeit des Komitees liegen nunmehr vor, weitere Publikationen sind in Vorbereitung. Naturgemäß wurde bei der Auswahl keine Rücksicht auf die Dauer der Bestimmungen genommen, da bei Schiedsanalysen höchste Genauigkeit oberstes Ziel ist.

Nach einem allgemeinen Teil (Probenahme und Vorbereitung der Proben für die chemische Untersuchung) wird die Herstellung der Titerlösungen für volumetrische Bestimmungen besprochen. Hierauf folgen Einzelbestimmungsmethoden für die im Aluminium auftretenden Verunreinigungen (Silicium, Eisen, Kupfer, Mangan, Zink, Magnesium, Titan, Zinn, Blei), wobei neben volumetrischen Verfahren auch gravimetrische, elektrolytische und colorimetrische zur Geltung kommen. Das nächste Kapitel bringt die Bestimmung der Legierungsbestandteile in Aluminiumlegierungen (Silicium, Eisen, Kupfer, Mangan, Zink, Magnesium, Titan, Nickel, Blei, Zinn, Chrom). Den Abschluß bilden Analysenschemen für verschiedene Aufschlußverfahren: alkalischer Aufschluß; sulfoalkalischer Aufschluß; Aufschluß in Salzsäure; Dreisäureaufschluß (mit einem Gemisch von Schwefel-, Salz- und Salpetersäure) oder alkalischer Aufschluß (mit Natronlauge), wenn in derselben Einwaage auch Silicium bestimmt werden soll. Während die anderen Methoden Einzelbestimmungen beinhalten, obzwar zur Isolierung des gesuchten Elementes fast stets Trennungen erforderlich sind, geben diese Analysenschemen die Möglichkeit, Niederschläge oder Filtrate auch zur Ermittlung anderer Bestandteile zu verwerten.

Das Buch ist für den Analytiker von großem Interesse. Es hat zweifellos eine wichtige Aufgabe zu erfüllen und wird daher den Weg in alle

Laboratorien finden, die sich mit derartigen Analysen befassen. Beim Studium des III. Teiles, der die Bestimmung der Verunreinigungen im Aluminium behandelt, wird sich der Mikroanalytiker kaum des Eindruckes erwehren können, daß hier die Mikroanalyse ein gewichtiges Wort zu sprechen berufen wäre und sicherlich noch manche Vereinfachung und manchen Fortschritt bedingen könnte.

F. Hecht-Wien.

Fritz Gstirner: **Chemische Vitamin-Bestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium.** Mit 22 Abb. und 36 Tab. 138 S. Stuttgart: F. Enke. 1939. RM 10,50; geb. RM 12,—.

Das Buch ist eine sehr wertvolle Hilfe für den Vitaminforscher, denn es bringt eine ausführliche Darstellung der wichtigsten chemischen Bestimmungsmethoden für die Vitamine A, B_1, B_2, C, D, E, ferner für den Pellagraschutzstoff und für β-Carotin. Man muß dem Autor dankbar sein, daß er die in vielen, häufig schwer zugänglichen Zeitschriften verstreute Literatur zusammengefaßt hat.

Die Vorzüge der chemischen Bestimmungsmethoden der Vitamine sind klar, wenn man sich die Langwierigkeit und Kostspieligkeit der biologischen Methoden vor Augen hält. Die Verwendung und Auswertung der ersteren setzt allerdings genügende Kritik und Erfahrung voraus. Diese wird man aber heute in manchen Fällen selbst sammeln oder es der Arbeit der beteiligten Forscher überlassen müssen, das wirklich Brauchbare von dem weniger Wertvollen zu scheiden. Es ist deshalb verständlich, daß in dem Buch im allgemeinen keine Kritik an den einzelnen Verfahren geübt wird, und zwar, wie der Autor in der Einleitung selbst hervorhebt, „wegen der bestehenden Unsicherheit, die gerade noch auf dem Gebiete der chemischen Vitamin-Bestimmungsmethoden anzutreffen ist". In später erscheinenden Auflagen wird den mittlerweile gesammelten Erfahrungen Rechnung zu tragen sein, damit das Buch den an seinem Inhalt interessierten Forschern die erwartete Unterstützung gewähren kann.

F. v. Wessely-Wien.

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummer 68: Platin; Teil B, Lieferung 1. Mit 7 Abb. 72 S. Berlin: Verlag Chemie. 1939. RM 11,—.

Dieses Heft behandelt unter Berücksichtigung der bis August 1938 erschienenen Literatur außer den allgemeinen eine Reihe weiterer physikalischer Eigenschaften des Platins. Besprochen sind: der Atomkern, wobei auch die neuen Forschungen auf dem Gebiete der künstlichen Radioaktivität, sowie sie das Platin betreffen, entsprechend erwähnt werden, ferner das Platinatom, die kristallographischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften des Platins. Die Darstellung des Metalls wird im Zusammenhang mit den anderen Platinmetallen unter „Platin", Systemnummer 68, Teil A, beschrieben. In Anbetracht der wissenschaftlichen und technischen Bedeutung der Platinmetalle beanspruchen die Hefte, die diese Elemente behandeln, besonderes Interesse.

F. Hecht-Wien.

Mitteilung der Schriftleitung.

Die Ausarbeitung der englischen Summaries der in deutscher, französischer oder italienischer Sprache verfaßten Originalarbeiten hat, beginnend mit dem 25. Band der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta", Herr Prof. Dr. *H. F. Harwood*, Imperial College of Science and Technology, London, übernommen und wird dies auch fernerhin besorgen. Die französischen Résumés der in deutscher, englischer oder italienischer Sprache verfaßten Originalveröffentlichungen bearbeiten seit kurzem Herr Prof. Dr. *P. Wenger*, Directeur du Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Genève, und Frl. Dr. *Alice Lacourt*, Agrégée de l'Université de Bruxelles. Sowohl Summaries als Résumés werden vom vorliegenden Heft an je nach dem Bearbeiter durch *H* (Harwood), *L* (Lacourt) oder *W* (Wenger) gekennzeichnet.

Die Schriftleitung erlaubt sich, den genannten Fachkollegen, die sich in entgegenkommender Weise für diese Arbeiten zur Verfügung gestellt haben, hierfür den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Berichtigung

zu der Arbeit: Jodometrische Mikro-Kaliumbestimmungen im Serum (von *Susanne Dénes*), Band **26**, 277ff.

Seite 278, Zeile 17 von oben: 5 g Kobaltnitrat (statt Kobaltnitrit) werden in 10 ccm (statt 100 g) destilliertem Wasser aufgelöst...

Seite 278, Zeile 6 und 5 von unten: Der Titer muß mit $^1/_{100}$ n-Permanganatlösung bestimmt werden, die ihrerseits mit $^1/_{100}$ n-Oxalsäure von bekanntem Titer eingestellt worden ist.

Seite 279, Zeile 1 von oben: Permanganatlösung (statt Oxalsäure).

Seite 279, Zeile 6 von oben (Formel): fällt fort.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.